

1905.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE.

N: 7.

# ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

**VIERTE FOLGE.**

**BAND 17. HEFT 2.**

DER GANZEN REIHE 322. BANDES 2 HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

**M. PLANCK**

HERAUSGEGEBEN VON

**PAUL DRUDE.**

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

*(Ausgegeben am 4. Juli 1905.)*

# Inhalt.

	Seite
1. P. Lenard. Über die Lichtemissionen der Alkalimetall- dämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen .	197
2. Arthur Szarvassi. Über elektromotorische Kräfte und die reversibelen Wärmetönungen des elektrischen Stromkreises .	248
3. C. Fredenhagen. Entwurf einer allgemeinen Theorie elektro- lytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen . . . . .	285
4. C. Fredenhagen. Über eine Theorie des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse . . . . .	332
5. A. Heydweiller. Über die dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten (nach Versuchen von P. Leppelmann mitgeteilt)	346
6. W. Holtz. Der negative Büschel mit Stiel und Zweigen in freier Luft . . . . .	353
7. Ferdinand Braun. Der Mechanismus der elektrischen Zer- stäubung; Schmelzen von Kohlenstoff; Zerlegung von Metall- legierungen. (Hierzu Taf. II, Figg. 1—2.) . . . . .	359
8. Ferdinand Braun. Optische Doppelbrechung in isotropen, geschichteten Medien . . . . .	364
9. B. Walter. Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung. (Hierzu Taf. II, Fig. 1.) . . . . .	367
10. Robert Pohl. Über das Leuchten bei Isonisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Hrn. B. Walter. (Hierzu Taf. III, Figg. 1—2.) . . . . .	375
11. Adolf Schmidt. Werte der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1904 . . . . .	378

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Berlin N.W. 7**, Neue Wilhelmstr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.



b  
d  
ri  
m  
V  
r  
A  
B  
E

ei  
tr  
bi  
ha

l  
gle  
Me  
erw  
nen  
den  
An  
Zei  
nun  
Bog  
wen  
das  
seit  
reit  
noch  
der  
sonst  
Mot



# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 17.

### 1. Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen; von P. Lenard.

**I. Beobachtungen:** a) Farbiges Glühen geschmolzener Alkalisalze. — b) Elektrisches Leitvermögen geschmolzenen Kaliumborates. — c) Über den kontinuierlichen Grund der Alkaliflammenspektren. — d) Über die räumliche Verteilung der Metallemission in der Bunsenflamme. — e) Kontinuierlicher Grund und Nebenserien. — f) Zusammenhang der elektrischen Wanderung in Flamme und Bogen mit der Lichtemission. — **II. Theoretisches:** A) Über die Emissionszentren der verschiedenen Teile der Alkalimetallspektren; Verbreiterung bei Spektrallinien; feste Metalle. — B) Über die Entstehung der Emissionszentren in Flammen und Bögen; Emissivität; Nähewirkung.

Die Beobachtung, daß die leuchtenden Metaldämpfe in einer Flamme — beispielsweise einer Bunsenflamme mit Natriumperle — im elektrischen Felde nach der negativen Seite hin wandern, hatte gezeigt, daß diese Dämpfe positive Ladung haben.<sup>1)</sup> Aus der Geschwindigkeit der Wanderung war weiter

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 9. p. 642. 1902 (im weiteren als „I. c. 1902“ zitiert). — Die elektrisch wandernden Dämpfe leuchten zugleich, und zwar emittieren sie das Linienspektrum des betreffenden Metalles, z. B. die Na-Dämpfe D-Licht. Danach konnte es naheliegend erscheinen, positiv geladene Metallatome — Ionen — als die Emissionszentren der Metallinienspektren anzusehen, eine Hypothese, welche in der letzten Zeit auch mehrfach diskutiert worden ist (vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 506. 1904; auch E. Riecke u. J. Stark, Physik. Zeitschr. 5. p. 537. 1904, woselbst den elektrischen Wanderungserscheinungen in der Flamme sehr ähnliche Erscheinungen in der Glimm- oder Bogenentladung beschrieben und als Stütze jener Hypothese angeführt werden). Es sei hierzu vorweg bemerkt, daß wir Anlaß finden werden, das gelbe Leuchten und das Wandern der Na-Atome nicht als gleichzeitige Geschehnisse aufzufassen, weder in der Bunsenflamme — wie bereits I. c. p. 643 in Fußnote 2 angedeutet — (vgl. 32 des Vorliegenden), noch auch im elektrischen Bogen (vgl. 34–39), und daß wir auf Grund der mitzuteilenden Beobachtungen zur Auffassung gelangen, die Emissionszentren der Hauptteile der Alkalilinienspektren seien elektrisch neutrale Metallatome, nicht Ionen.

zu schließen, daß die Atome<sup>1)</sup> der Dämpfe nicht dauernd die positive Ladung besitzen können, sondern nur intermittierend, in Abwechselung mit dem elektrisch neutralen Zustande (l. c. 1902. p. 649, 650).

Andererseits habe ich die Flammenschichten des elektrischen Bogens als ein erstes Beispiel von Lichtquellen gezeigt, welche je eine einzige Spektralserie des eingeführten Metalles für sich allein emittieren, und aus der Tatsache, daß es solche Lichtquellen gebe, geschlossen, daß jedes Metallatom mindestens ebensovieler, voneinander verschiedener Zustände fähig sein müsse, als sein Spektrum Serien hat, wobei jedem der Zustände die Schwingungsdauern der betreffenden Serie als Eigenschwingungsdauern zuzurechnen sind.<sup>2)</sup>

Da nun in den ersterwähnten Beobachtungen bereits zwei verschiedene Zustände, nämlich der positiv geladene und der elektrisch neutrale, bei den leuchtenden Metallatomen in der Bunsenflamme als vorhanden sich gezeigt hatten, entstand die Frage, welche Lichtemissionen diesen beiden Zuständen zukommen, im besonderen: welchem derselben etwa die Emission der Hauptserie, d. i. die hauptsächliche, in den meisten Fällen überwiegende Emission zugehöre, — ob also beispielsweise das gelbe *D*-Licht des Natriumdampfes, das rote des Lithiumdampfes von elektrisch neutralen Atomen oder etwa von positiven Ionen<sup>3)</sup> dieser Metalle emittiert werde?

Beobachtungen mehrfacher Art, welche ich zu dieser Frage

1) Nach dem bisherigen Ausfall von Diffusionsmessungen an leuchtenden Metaldämpfen in Flammen, welche Hr. O. Jessel auf meinen Wunsch im hiesigen Institut unternommen hat, lasse ich die bereits früher (l. c. 1902. p. 648) für unwahrscheinlich erklärte Annahme, daß diese Dämpfe aus Aggregaten vieler Atome bestünden, jetzt ebenfalls außer acht und ziehe vielmehr nur Einatomigkeit derselben in Betracht.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. p. 649. 1903 (im weiteren als „l. c. 1903“ zu zitieren). Die dort (Fußnote p. 637) angenommen Spektrallinienbezeichnung (*H* Hauptserie, I, II, . . . Nebenserien, *n* Ordnungszahl) wird auch hier benutzt werden.

3) Der Name Ion wird im folgenden ausschließlich auf Atome bez. Atomkomplexe angewandt, welche eine ihrer chemischen Valenz entsprechende elektrische Ladung tragen, wie bei der Elektrolyse nach Faradays Gesetz. Sonst wird der Name Träger benutzt, oder, wenn es sich um immaterielle (negative) Elektrizität selber handelt, der Name Quant (vgl. Ann. d. Phys. 12. p. 450. 1903).

inzwischen angestellt habe, und wobei die meines Wissens bisher unbeachtet gebliebene Erscheinung des farbigen Glühens geschmolzener Alkalisalze sich gefunden hat, werden im ersten Teil des Folgenden mitgeteilt. Im zweiten Teil findet man weitergehende Schlüsse an diese Beobachtungen geknüpft unter Hinzuziehung sonstiger vorhandener Erfahrung. Die dabei entwickelten Vorstellungen gestatten zusammenfassende Betrachtung einer nicht geringen Menge verschiedenartiger Tatsachen.

Der erste Teil behält, wie ich denke, seinen Wert, auch wenn spätere Erfahrung zeigen sollte, daß am zweiten Teil zu ändern sei. Bewähren sich die angegebenen Vorstellungen, wie es die hier beigebrachte Erfahrung annehmen läßt, so würden sie ein Mittel abgeben, von der spektroskopischen Seite her in den Bau der Atome einzudringen.

#### I. Beobachtungen.

##### a) Über farbiges Glühen geschmolzener Alkalisalze.

1. Als hauptsächlichste Beispiele selektiver, von der des schwarzen Körpers verschiedener Lichtemission glühender fester oder flüssiger Körper waren bisher die seltenen Erden bekannt.<sup>1)</sup> Man überzeugt sich jedoch leicht, daß so gut wie alle feuerbeständigen Alkalimetallsalze in glühend geschmolzenem Zustande farbiges Licht emittieren, ungleich dem Lichte der Gelbglut einer gleich hoch erhitzten Platinfäche. Es genügt, das Salz als Perle an einem Platindrahte in die Bunsenflamme zu bringen, um die Erscheinung zu beobachten. Cäsium und Rubidiumsalze leuchten dabei in gelblichem Grün, Kaliumsalze in stärkerem Grün, Natriumsalze himmelblau, Lithiumsalze ebenfalls blau, jedoch sehr viel matter als die Natriumsalze. Das aus dem ganzen Inneren des flüssigen Tropfens kommende, farbige Leuchten beginnt erst bei etwa der Temperatur der Gelbglut des Platindrahtes deutlich zu werden; bei tieferen Temperaturen ist keine Lichtemission merklich. Bedingung ist, daß die Salzperle völlig klar sei; Trübung hat jedesmal den Eintritt gewöhnlicher Glut, gleich der des Platindrahtes, zur Folge.

Es ist von Vorteil, das Salz als nur etwa millimeterdicken

1) J. Bahr u. R. Bunsen, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 137. p. 1. 1866.

Tropfen am Ende eines geraden, nur 0,2 mm dicken Platindrahtes in die Flamme zu führen und mit schwach vergrößertem, horizontal liegendem Mikroskop zu beobachten; man erreicht bei kleinen Salzmengen höhere Temperaturen, und das Mikroskop vermindert die Störung der Beobachtung durch das Licht des glühenden, von der Perle aufsteigenden Dampfes. In dieser Weise wurden sämtliche, weiter unten (6) zu nennende Salze in der Bunsenflamme untersucht, und zwar sowohl in deren Schmelzraum, als auch im unteren Oxydations- und Reduktionsraum.<sup>1)</sup>

Soweit die Salze höhere Temperaturen ohne Zersetzung vertragen, wurden sie auch in einer Knallgasflamme an Iridiumdraht beobachtet. Um durch das im letzteren Falle sehr intensive Licht des glühenden Dampfes nicht gestört zu sein, muß die Sauerstoffzufuhr und damit die Strömungsgeschwindigkeit der Flammengase so weit vergrößert werden, daß der glühende Dampfmantel von der Perle weggeblasen wird; dies kühlt die Flamme auch soweit, daß der in ihren oberen Teil zu bringende, etwa 1 mm dicke Iridiumdraht ungeschmolzen bleibt. Wendet man, was hier ohne Beeinträchtigung der Erscheinung zugänglich ist, größere Salzmengen an, wie sie an dem dicken Drahte als Tropfen eben noch hängen bleiben, so ist das Mikroskop zur Beobachtung überflüssig. Die grüne Glut der K-, Rb- und Cs-Salze, die blaue der Na-Salze zeigt sich so in großer Intensität, besonders günstig bei den Sulfaten. Allerdings dauert die Erscheinung nicht lange; denn alsbald wird das Iridium angegriffen, was zu Trübung der Perle und damit zu gewöhnlicher Glut führt.

In der Nähe der Platinschmelztemperatur, die mit kleinen Salzmengen auf dünnem Drahte auch in der Bunsenflamme erreicht werden kann, werden die Glühfarben weißlicher bis ganz weiß, auch wenn nachweisbare Trübung nicht eintritt.

2. Die Erscheinung des farbigen Glühens ist nicht an die Anwesenheit der Flamme gebunden. Denn entfernt man dieselbe rasch, so sieht man die Farbglut so lange nachdauern, als die Temperatur des Salzes über der Glühhitze bleibt, ge-

1) Benennung der Räume nach Bunsen, „Flammenreaktionen“, Heidelberg bei Köster, 1880.

urteilt nach der Lichtemission des die Perle haltenden Drahtes. Die Erscheinung ist in dieser Weise sogar besonders rein zu beobachten, da das Licht der glühenden Dämpfe fortfällt.

3. Man kann auch eine galvanisch glühende Platin- oder Iridiumschlinge zur Erhitzung benutzen, in welcher das Salz kapillar als Tropfen sich hält. So war beispielsweise besonders die blaue Glut des Natriumsulfates gut zu beobachten. Während dabei der Tropfen aus seinem ganzen Inneren blau leuchtete, bemerkte man an den Ein- und Austrittsstellen des von der Metallschlinge ins Salz abzweigenden elektrischen Stromes Erscheinungen der Elektrolyse. An der Eintrittseite steigen Gasblasen auf (wohl Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff); an der Austrittsstelle, wo Natrium frei werden muß, sieht man eine leichte Flüssigkeit aufwärts strömen, die oben an der Luft weißen Rauch bildet. Diese Erscheinungen kräftiger Elektrolyse bilden den für später interessierenden Nachweis dafür, daß das Salz im Zustande der farbigen Glut freie Ionen in beträchtlicher Konzentration und Beweglichkeit enthält.

Ein Übelstand dieser Erhitzungsart ist es, daß das haltende Platin bezüglich Iridium, da es die Wärmequelle bildet, hier viel höherer Temperatur und daher auch schnellerem Angriff durch das Salz ausgesetzt ist, als bei Erhitzung in der Flamme. Um beobachten zu können, ehe die dadurch eintretende Verunreinigung des Salzes stört, muß der erhitzende Strom plötzlich in solcher Stärke einsetzen, daß das Platin bez. Iridium, an welchem der Salztropfen vorher bei möglichst geringer Erhitzung befestigt wurde, schnell seinem Schmelzpunkt nahe kommt.

4. Die Vermutung, daß die Farbgluten der wohl stets spurenweise stattfindenden Aufnahme von Platin bez. Iridium durch das Salz zuzuschreiben wären, ist nicht zulässig, denn es war beispielsweise die grüne Glut von KJ und KBr auch dann gut zu beobachten, wenn die reinen Salze am Ende eines Quarzstäbchens in die Flamme gebracht wurden. Im allgemeinen ist jedoch Quarz noch viel schnellerem Angriff durch die Alkalien ausgesetzt als Platin und Iridium.

5. Man kann danach schließen, daß die beobachteten Farbgluten (1) den reinen Salzen selber zugehören, als deren besondere Emission in genügend hoher Temperatur.

6. Folgende Alkaliverbindungen wurden an feinem Platindraht in der Bunsenflamme eingehend beobachtet: Die Oxyde bez. Hydroxyde des (Li), (Na), (K), Rb, (Cs); die Karbonate des Li, Na\*, Rb, Cs; die Sulfate des Li, Na\*, K\*, Rb, Cs; die Nitrate des (Na), K\*; die Fluoride des (Li), Na, K, Rb; die Chloride des Li, Na\*, K\*, (Rb), (Cs); die Bromide des Li, Na, K, (Rb), Cs; die Jodide des Li, Na, K, Rb, (Cs); die Phosphate des Li, Na\*, K; die Borate des Li, Na\*, K\*; endlich das Silikat des Na.

Die mit \* bezeichneten Präparate waren sorgfältig gereinigt; sie erwiesen sich nach spektralanalytischer Probe frei von fremden Alkalien, bis auf höchstensfalls solche Spuren von Natrium, welche die *D*-Linie im Spektrum eben deutlich erscheinen lassen, nach Analyse durch Phosphoreszenzbeobachtung<sup>1)</sup> frei von Schwermetallen und nach chemischer Analyse frei von fremden Säuren. Die nicht besonders bezeichneten Präparate waren spektralanalytisch frei gefunden worden von fremden Alkalien bis auf Spuren von Natrium. Einklammerung bedeutet weniger reine Präparate mit Spuren von Schwermetallen, fremden Säuren und größerem Natriumgehalt.

7. Zu diesen Beobachtungen ist im einzelnen folgendes zu bemerken:

Die *Oxyde, Hydroxyde, Karbonate, Sulfate* der Alkalien griffen im Oxydationsraum das Platin an, wie bekannt; der Draht wurde rauh und das Salz trüb. Doch erfolgte die Trübung nur bei  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{RbHO}$ ,  $\text{CsHO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  so schnell, daß die Beobachtung vereitelt wurde; sonst war die Glut in den angegebenen Farben noch vor Eintritt der Trübung gut zu beobachten. Für längere Zeit erschien sie bei  $\text{NaHO}$ ,  $\text{KHO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .  $\text{K}_2\text{SO}_4$  blieb im Oxydationsraum dunkel. — Im Reduktionsraum trübten sich die genannten Verbindungen ebenfalls im allgemeinen schnell, wohl durch Reduktion. Die Oxyde und Karbonate verwandelten sich in gefärbte Körper von wahrscheinlich größerem Metallgehalt<sup>2)</sup>, die Sulfate in hepatisch schmeckende, farbige Sulfide, welche

1) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 664. 1904.

2) Bemerkenswert ist es, daß auch das schwer reduzierbare  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  dieser Wirkung unterlag.

dann meist nur die gewöhnliche Glut schwarzer Körper zeigten. Vor Eintritt der Trübung war die Farbglut zu beobachten bei  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{RbHO}$ ,  $\text{CsHO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . — Im Schmelzraum zeigten sich Übergänge der im Oxydations- und Reduktionsraum beobachteten Erscheinungen.

Die *Nitrate* wurden, wie zu erwarten, unter Aufschäumen zersetzt.  $\text{NaNO}_3$  erlitt dabei sehr schnelle Trübung (wohl durch Platinangriff); bei  $\text{KNO}_3$  war vor und selbst auch nach Eintritt der Trübung die grüngelbe Glut zu beobachten.

Die *Chloride*, *Bromide*, *Jodide* griffen das Platin kaum an, wurden auch im Reduktionsraum nicht getrübt<sup>1)</sup>, und waren daher der Beobachtung im allgemeinen günstiger als alle vorher genannten Salze. Sie zeigten die Farbglut — stets in den angegebenen Farben (1) — meist in besonders auffallender Reinheit und Intensität, besonders im Schmelzraum, sofern nicht die oft sehr große Flüchtigkeit sowohl allzu schnell die Perle schwinden ließ, als auch, nach dem oft nur rotem Glühen des Platindrahtes geurteilt, sie zu sehr kühlte. Letzteres dürfte der Grund sein, warum  $\text{RbBr}$  nur dunkel blieb. Daß das gleiche auch bei  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  und  $\text{LiJ}$  der Fall war, stimmt damit überein, daß die Blauglut des  $\text{Li}$  stets nur von sehr geringer Intensität war, auch bei  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Die *Fluoride* sind im allgemeinen weniger flüchtig als die übrigen Haloidsalze und sie griffen auch das Platin wenig an. Dementsprechend zeigten sie vortrefflich die Farbgluten, besonders im Oxydationsraum. Im Schmelzraum wurden sie meist trübe.

Die *Phosphate* und *Borate* nehmen eine besondere Stellung ein. Während nämlich bei allen vorgenannten Salzen das Metall allein bestimmend war für die Glühfarbe, ist hier die Säure nicht nur mitbestimmend für dieselbe, sondern sogar von ganz überwiegendem Einfluß. So glühte Kaliumphosphat im Reduktionsraum blau, im Oxydationsraum grün, im Schmelzraum infolge von Trübung weiß; genau dieselben Erscheinungen zeigte aber auch bloße Phosphorsäure (Metaphosphorsäure,

1) Ausgenommen  $\text{RbCl}$  und  $\text{CsCl}$ ; auch  $\text{LiJ}$ , welches letztere im Oxydationsraum das Platin angriff.



etwas natriumhaltig, wurde benutzt). Kaliumborat blieb erst lange Zeit klar und dunkel in der Flamme; später glühte es blau. Es zeigte sich jedoch, daß alsdann so gut wie alles Kalium aus der Perle verdampft war und daß der Rest in bezug auf die grüne Flammenfärbung sowohl, als auch auf das Blau des Glühens genau gleich reiner Borsäure sich verhielt. Auch Lithium- und Natriumborat glühten blau.

Natriumsilikat glühte blau, gleich den anderen Natriumsalzen.

8. Zusammenfassend kann behauptet werden, daß sämtliche untersuchte Alkalimetallverbindungen — mit Ausnahme nur der Phosphate und Borate — in glühend flüssigem Zustand Licht emittieren, dessen Zusammensetzung allein durch das Metall bestimmt ist, wie unter 1 angegeben.

9. Um die spektrale Zusammensetzung der Emission zu beobachten, wurde das Okular des Mikroskopes durch ein Taschenspektroskop ersetzt, so daß das Objektiv ein Bild der Perle auf den Spektroskopspalt entwarf.<sup>1)</sup> Da der die Perle haltende geradlinige Platindraht horizontal, der Spalt vertikal gerichtet ist, erscheint das von Rot bis ins Violett reichende, kontinuierliche Spektrum der Gelbglut dieses Drahtes als schmaler Streifen; ober- und unterhalb desselben, also gut vergleichbar damit, findet sich das Spektrum des Lichtes der Perle. Bringt man die Perle nur in den äußersten Saum der Flamme, und beobachtet man streifend zur Flamme, so stört das Licht des glühenden Dampfes kaum, da es daselbst nur aus wenigen hellen Linien auf dunklem Grunde besteht (vgl. 26). Es wurden daher hauptsächlich solche Salze zu diesen Beobachtungen gewählt, welche im Oxydationsraum intensiv ihre Farbglut zeigten.

Die so beobachteten Spektren waren alle kontinuierlich. Die blaue Glut von Natriumfluorid und auch Silikat zeigte im Blau und Violett des Spektrums nahe gleiche Intensität wie der Draht, alle anderen Farben aber waren viel dunkler, Orange und Rot sehr wenig vertreten. Das Spektrum der Grünglut des Kaliums, beobachtet an KJ, KFl und KHO, bot ein flaches Maximum im Grün; Blau und Violett waren eben-

1) Vgl. über diese spektralmikroskopische Vorrichtung auch 24.



falls viel vorhanden, Rot fehlte fast; das Spektrum endete daselbst bei etwa  $\lambda = 660$  sehr verwaschen. Die Grünglut von  $\text{RbJ}$ ,  $\text{RbFl}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  war ebenfalls durch ein breites, mit seinen Rändern bis nach Rot und Blau hin reichendes Maximum der Helligkeit im Grün charakterisiert.

10. Im durchfallenden Licht, beobachtet mit dem Mikroskop und einer Gasglühlampe als Hintergrund, waren die Farben der glühenden Perlen komplementär zu ihren Emissionsfarben, wie es dem Kirchhoffschen Gesetz entspricht.  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$  erschien gelbrot;  $\text{NaFl}$ ,  $\text{NaBr}$  hell grünlichgelb. Diese Absorptionsfarben traten erst bei denjenigen Temperaturen auf, bei welchen auch die Emission begann; in kälterem Zustande, vor sowie nach dem Glühen, waren die geschmolzenen Perlen farblos durchsichtig.

11. In einfachster Auffassung des in diesem Abschnitt Ia beobachteten wird man die gemeinsamen Glühfarben aller geschmolzenen Salze desselben Alkalimetalles dem gemeinsamen molekularen Bestandteil derselben zuschreiben, d. i. dem elektrolitischen Kation.<sup>1)</sup> Um über die Eigenschwingungsdauern dieser Metallionen belehrt zu werden, wurden die Versuche auch angestellt. Es ist jedoch noch ein Widerspruch zu beseitigen. Dieselben Kationen, wie in den geschmolzenen Salzen, werden nämlich durch die Elektrolyse auch in den wässerigen Lösungen derselben Salze als vorhanden angezeigt, ohne aber daselbst dieselben Eigenschwingungsdauern zu zeigen: diese Lösungen besitzen keine zu den beobachteten Glühfarben komplementäre Färbungen, trotz nicht geringer Konzentration der Ionen in ihnen. Die Lösung des Widerspruches suche ich in der kürzlich besonders durch Hrn. Kohlrauschs umfassende Untersuchungen höchst wahrscheinlich gemachten Beschwerde der Ionen wässriger Lösungen durch angelagertes Wasser.<sup>2)</sup>

1) Daß die untersuchten Salze in glühend geschmolzenem Zustande beträchtlich elektrolitisch dissoziiert sind, ist für die Mehrzahl derselben schon aus der Möglichkeit bekannt, das Metall elektrolitisch aus ihnen zu gewinnen. Dies gilt auch für die Li-Salze; die geringe Intensität von deren Farbglut ist danach nicht etwa Folge geringer Konzentration der Ionen in ihnen, sondern spezielle Eigenschaft des Li-Ions. Über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vgl. 3; über K-Borat 12.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 26. p. 578. 1902.

Der Mangel an Eigenschwingungsdauern im sichtbaren Gebiet würde danach den beschwerten Kationen der wässerigen Lösungen zugehören, die den beobachteten Glühfarben entsprechenden Eigenschwingungsdauern aber den unbeschwerten Kationen. Letzteres geht auch daraus hervor, daß in allen Salzen desselben Alkalis dieselben Eigenschwingungsdauern sich zeigten, trotz Verschiedenheit der Moleküle des Lösungsmittels<sup>1)</sup>, welches hier das geschmolzene Salz selber ist.

Was die Anionen anlangt, so scheinen dieselben sowohl in wässerigen Lösungen als auch in geschmolzenen Salzen beschwert zu sein, insofern als es unwahrscheinlich ist, daß beispielsweise unbeschwerte Cl-, Br-, J-Ionen keine Eigenschwingungsdauern im sichtbaren Gebiet haben sollten. Nur in den geschmolzenen Phosphaten und Boraten der Alkalien zeigte sich das Anion meist als unbeschwert, dagegen das Kation als beschwert, denn es war für die Glühfarbe meist nur ersteres bestimmend (7). Über Kaliumborat, welches gar keine Glühfarbe zeigte, vgl. 12.<sup>2)</sup>

b) Über das spezifische Leitvermögen geschmolzenen Kaliumborates.

12. Da geschmolzenes Kaliumborat keinerlei Glühfarbe gezeigt hatte, solange es noch unzersetzt war (7), konnte gefragt werden, ob das Salz überhaupt merklich dissoziiert war. Ich habe daher seine Leitfähigkeit untersucht, für welche in

1) Nach dieser Schlußweise kann für die Didymionen behauptet werden, daß sie stets unbeschwert auftreten, denn man findet die gleichen, charakteristischen Eigenschwingungsdauern bei allen Lösungen von Didymsalzen, beim Didymglase und auch bei den festen Didymverbindungen.

2) Wenn nach obigem in allen Elektrolyten mindestens eine Ionengattung als beschwert erscheint, so liegt es nahe, die sogenannte dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels zu identifizieren mit der Fähigkeit seiner elektrisch neutralen Moleküle Komplexe mit Ionen zu bilden. Daß diese Fähigkeit dem Wassermolekül in so hervorragendem Grade zukommt, erscheint in Übereinstimmung mit dem durch Beobachtungen an Kathodenstrahlen angezeigten Bestehen besonders ausgedehnter, starker elektrischer Kraftfelder in der Umgebung des  $H_2$ -Moleküles (S. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 741 ff. 1903). Solche Kraftfelder müssen um so mehr dem freien H-Atom eigen sein, und sie werden auch im  $H_2O$ -Molekül nur zum geringen Teil durch entgegengesetzte Kräfte des O-Atoms aufgehoben sein.

der Literatur keine Angaben zu finden waren. Sie ergab sich als durchaus nicht gering.<sup>1)</sup>

Die Messung geschah in blankem Platintiegel; als andere Elektrode tauchte eine ebenfalls blanke Platinplatte an dünnem Draht von oben in das geschmolzene Salz. Das Tonminimum im Telephon war bei der relativen Kleinheit der zu messenden Widerstände nicht besonders scharf; da jedoch Gipslösung und Chlorkaliumlösung bei der Messung der Widerstandskapazität der Vorrichtung genügend übereinstimmende Resultate ergaben, obgleich die letztere Lösung noch viel besser leitete als das geschmolzene Salz, besteht kein Anlaß, Fälschung der Messung durch Polarisation anzunehmen. Die Zuleitungswiderstände wurden bei den betreffenden Temperaturen besonders gemessen und subtrahiert. Die Temperaturmessung geschah durch ein Platin-Platinrhodiumthermoelement, dessen Lötstelle unmittelbar ins geschmolzene Salz getaucht wurde und daselbst gleiche Glühintensität mit der ganzen inneren Tiegelwand und der oberen Elektrode zeigte. Die Tiefe des Eintauchens war ohne merklichen Einfluß auf die Temperaturanzeige.

Folgendes sind die Resultate:

Temperatur	Spez. Leitfähigkeit
° C.	Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
850	0,065
890	0,091
930	0,12
1060	0,24

Das Salz war bei 850° noch sehr zähflüssig und fadenziehend, bei den höheren Temperaturen von zunehmender Fluidität. Erkalte bildete es eine klare, glasige Masse, welche in 5 mm dicker Schicht deutlich blaue Farbe zeigte, was auf Schwermetallspuren schließen läßt. Da das Salz bei wiederholtem Schmelzen keine merklichen Änderungen seiner Eigen-

1) Der Mangel an Glühfarbe bei diesem Salze kann danach nicht Mangel an Ionen zugeschrieben werden, wohl aber im Sinne des Vorhergehenden (11.) Beschwerung beider Ionengattungen.

schaften zeigte, dürfte ihm die in der Hitze sich einstellende chemische Zusammensetzung der Metaborate ( $\text{KBO}_2$ ) eigen gewesen sein.

c) Über den kontinuierlichen Grund der Flammenspektren der Alkalimetalle.

13. Schon Kirchhoff und Bunsen haben bemerkt<sup>1)</sup>, daß die Spektren der Alkalien außer den hellen Linien auch kontinuierliches Licht von oft nicht unbeträchtlicher Helligkeit aufweisen; doch ist dieses Licht verhältnismäßig wenig Gegenstand der Aufmerksamkeit geworden. Gouy<sup>2)</sup> vergleicht photometrisch die kontinuierliche Helligkeitsverteilung in den Spektren einer Kochsalzflamme und einer leuchtenden Gasflamme. Hr. Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> stellt sorgfältig in Zeichnung und Beschreibung die Helligkeitsverteilungen in den Bunsenflammenspektren von K-, Rb- und Cs-Chlorid dar, wie sie dem Auge erscheinen. Bis ins Ultraviolett reichende photographische Darstellungen der Bunsenflammenspektren, je eines K-, Na- und Li-Salzes finden sich in Hrn. Eders Veröffentlichungen.<sup>4)</sup>

Nach Gouys hierher gehörigen Beobachtungen, welche durch die meinigen bestätigt werden (vgl. 26, 27), sind diese kontinuierlichen Spektren der Alkalien als die Übereinanderlagerung zweier verschiedener Teile zu betrachten, deren Intensitäten in verschiedener Weise abhängig sind von den Verhältnissen in der Lichtquelle, so daß bald der eine, bald der andere Teil mehr in den Vordergrund treten kann. Die beiden Teile, welche wir daher im folgenden stets getrennt be-

1) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Pogg. Ann. 110. p. 161. 1860 und 113. p. 337. 1861.

2) M. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) 18. p. 1. 1879.

3) Lecoq de Boisbaudran, „Spectres Lumineux“. Paris 1847.

4) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge z. Photoch. u. Spektralanal. p. 87. (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Juli 1893.) Es ist daselbst auch die besonders bei Photographien kontinuierlicher Spektren unentbehrliche Interpretation mit Bezug auf die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der benutzten Plattensorte gegeben. — Photographische Darstellungen der Spektren von  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$  vgl. bei W. N. Hartley, Phil. Trans. A. 185. p. 161. 1894, woselbst jedoch die zugehörige Interpretation mir nicht auffindbar war:

trachten werden, sind: 1. die spektralen *Höfe der Hauptserienlinien*<sup>1)</sup> und 2. der mit diesen Höfen und Linien in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehende Rest des kontinuierlichen Spektrums, welchen letzteren Teil wir speziell den *kontinuierlichen Grund* nennen wollen.

14. Die *Höfe der Hauptlinien* sind augenscheinlich als Verbreiterungserscheinungen dieser Linien aufzufassen und dahin zu interpretieren, daß ein Teil der der Linie zugehörigen Emission spektral sehr inhomogen geworden ist.<sup>2)</sup> So entwickelt die *D-Linie* im Na-Spektrum unter Umständen (vgl. 26) einen Hof von solcher Breite, daß derselbe von Rot einerseits bis ins Blaugrün andererseits reichen kann.<sup>3)</sup> Auch bei der roten Li-Linie ist leicht entsprechendes zu beobachten, wenn man für genügenden Salzgehalt und passende Wahl der Beobachtungsstelle in der Flamme sorgt (26). Bei den anderen Alkalien, K, Rb und auch Cs, sind die Höfe der Hauptlinien wegen deren ungünstiger Lage an den Enden des Spektrums mit dem Auge nicht gut zu beobachten.

15. Über den *kontinuierlichen Grund*, welcher außer jenen Höfen noch vorhanden ist, habe ich besondere Beobachtungen angestellt, zunächst um festzustellen, ob er überhaupt mit Recht dem Metall selbst zugerechnet werden könne. Zugleich wurden, da letzteres zu bejahen war, die fünf Alkalimetalle auf die kontinuierlichen Gründe ihrer Spektren hin eingehend miteinander verglichen. Das benutzte Spektroskop hatte ein Flintprisma; in die eine Hälfte des Spaltes konnte als Vergleichslicht das Licht eines Auerschen Gasbrenners gespiegelt werden, nachdem es durch Kupferoxydammonlösung filtriert und durch eine Blende passend geschwächt war.<sup>4)</sup> Bei der meist geringen Helligkeit des kontinuierlichen Grundes wäre

1) Die Hauptserienlinien der Alkalien sind auch die Hauptlinien ihrer Flammenspektren, so daß wir beide Ausdrücke gleichbedeutend zur Bezeichnung dieser Linien anwenden können.

2) Daß diese Höfe nicht etwa diffus verbreitetes Licht von der Wellenlänge der betreffenden Linie sind, zeigen leicht ausführbare Versuche, deren bereits Gouy (l. c.) angibt.

3) Ein solcher Hof der *D-Linie* erscheint in Kirchhoff u. Bunsens Darstellung l. c. als Hauptteil des kontinuierlichen Na-Spektrums.

4) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 245 u. f. 1904.

das Licht der Hauptlinien störend gewesen; es wurden folgende Mittel gebraucht, um diese Linien verschwinden zu lassen: 1. Ein Okular mit Schieberblende, welches gestattete, beliebige, begrenzte Teile des Spektrums für sich allein, zugleich mit dem entsprechenden Teil des Vergleichsspektrums zu beobachten. 2. Verschiebbare, berußte Drähte in der Bildebene der Okularblende, welche die Linien verdecken konnten, was besonders zur Elimination der meist nicht fehlenden *D*-Linie des Na von Vorteil war. 3. Zwei Nicolsche Prismen, zwischen welche das Spektroskop zu stehen kam, und ein vor dessen Spalt befindlicher Gipskeil, dessen wirksame Dicke so gewählt werden konnte, daß die zu eliminierenden Spektrallinien durch Interferenz ausgelöscht wurden. Die dunkle Schraffierung, welche dabei das gesamte Spektrum bedeckte, störte nicht wesentlich die Betrachtung des kontinuierlichen Grundes.

16. Folgende Verbindungen kamen in der Bunsenflamme zur Untersuchung: CsCl, CsBr, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; RbCl, RbJ, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; KCl, KBr, KJ, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, K-Silikat<sup>1)</sup>; NaFl, NaCl, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na-Phosphat, Na-Silikat; LiBr, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sie wurden auf Platinösen oder auch in schmalen Platinlöffelchen so in die Flamme geführt, daß deren äußerer Mantel (vgl. 23) von möglichst dichtem Dampfe erfüllt war, und die Achse des Spektroskopspaltrohres war tangential zu diesem Mantel gerichtet, um den kontinuierlichen Grund in größter Intensität erscheinen zu lassen (vgl. 26).

17. Die Resultate der Beobachtung waren die folgenden:

1. Jedem Metall entspricht eine besondere Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Grundes; von der Säure des eingeführten Salzes ist dieselbe unabhängig.

Hieraus folgt, daß die Emission des Grundlichtes weder dem Salz-molekül noch dem Säurerest, noch auch irgendwelchem gemeinsamen Bestandteil aller Salzflammen, z. B. den freien elektrischen Quanten, zuzuschreiben ist, sondern dem Metallatom selber in irgendwelchem Zustande desselben.

2. Kontinuierliche Gründe der einzelnen Metalle:

18. *Li* ist durch große Lichtschwäche des Grundes vor

1) Na-haltig. Für die Reinheit der übrigen Verbindungen gelten die Angaben in 6.

allen anderen Alkalien ausgezeichnet; man findet nur am blauvioletten Ende eine merkliche Helligkeitssteigerung im Vergleich zum Spektrum der metallfreien Flamme, etwa beginnend bei  $\lambda = 470$ . Im übrigen kann in der Umgebung der roten Hauptlinie deren bereits erwähnter Hof beobachtet werden.

Na hat sehr viel stärkeren kontinuierlichen Grund, welcher über das ganze Spektrum verbreitet ist, im Blauviolett aber größte Helligkeit erreicht<sup>1)</sup>, worin also Li und Na einander gleich sind. Welches die Helligkeit des Grundes in der Gegend der *D*-Linie mit ihrem Hofe ist, war exakt nicht zu entscheiden<sup>2)</sup>, denn man konnte durch besondere Versuchsbedingungen (Beobachtung in  $M_2$ ; vgl. 26) wohl den Hof fast ohne Grund, nicht aber den Grund ohne Hof erscheinen lassen. Da aber der Hof in allen Fällen, auch wenn der Grund mit seinem Maximum in Blau fast fehlte, in gleicher Helligkeitsverteilung erschien, mit steilem Anstieg von beiden Seiten her gegen den Ort der *D*-Linie, welche selbst durch den berußten Draht (15) verdeckt war, ist anzunehmen, daß dem Grund in der Gegend der *D*-Linie keine besonders bemerkliche Intensität zukomme.

K bietet für das Auge den Anblick eines sehr flachen, aber beträchtlich hellen Maximums im Grün, welches nach Orange ziemlich steil, nach dem Blauviolett zu aber sehr allmählich abfällt. Daß das kontinuierliche Spektrum auch ins Ultraviolette sich fortsetzt, zeigen Hrn. Eders Photographien. Eine dortselbst<sup>3)</sup> merkbare Verdichtung der Helligkeit um die Hauptserielinie  $\lambda = 344$  herum scheint jedoch anzuzeigen, daß die ultraviolette Fortsetzung aus Höfen der Hauptserienlinien besteht, wonach der kontinuierliche Grund des K von seinem sehr diffusen Anfange im Orange, bei etwa  $\lambda = 660$ <sup>4)</sup>, über das Maximum im Grün bis ins sichtbare Blau hin reichend anzunehmen wäre.

1) In Übereinstimmung mit J. M. Eder, l. c. p. 91.

2) Das gleiche gilt für den Grund der anderen Alkalispektren in der Nähe von deren Hauptlinien.

3) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c. Taf. VI.

4) Der rote Nebelstreif des K-Spektrums bei  $\lambda = 700$  — I  $n = 4$  entsprechend — liegt danach außerhalb des kontinuierlichen Grundes; über sein Verhältnis zu letzterem vgl. 30.

Rb und Cs zeigen sich dem K sehr ähnlich; ihr kontinuierlicher Grund besitzt ebenfalls ein Maximum im Grün, doch erstreckt er sich bei Rb weniger und bei Cs noch weniger weit ins Blau als bei K. Die blaue Cs-Doppellinie  $H$ ,  $n=4$  scheint stets einen matten Hof zu besitzen, welcher das dort befindliche Ende des kontinuierlichen Grundes unsicher feststellbar macht. Im übrigen kann auf Hrn. Lecoqs vortreffliche Darstellungen des Rb- und des Cs-Spektrums verwiesen werden.<sup>1)</sup>

19. In der Knallgasflamme, auf Iridiumdraht eingeführt, zeigten alle Alkaliverbindungen denselben kontinuierlichen Grund<sup>2)</sup> wie in der Bunsenflamme, abgesehen von nicht unbeträchtlicher Helligkeitsvermehrung, welche letztere stets mehr die brechbareren als die minder brechbaren Teile des Spektrums betraf. Bei Cs im Knallgas ist im besonderen die starke Helligkeit bemerkenswert, welche die blauen und violetten Hauptserienlinien  $n=4$  und  $5$  umgibt und welche auch hier, wie bereits oben (18) angenommen, als Hofbildung dieser Linien abzufassen sein dürfte. Trotz der Helligkeitsverschiebung nach dem Violett war sowohl bei Cs, als auch bei Rb und K auch im Knallgas das Maximum der Helligkeit des Grundes im Grün geblieben, wie in der Bunsenflamme, und auch bei dem Li und Na hatte es seinen Ort im Blauviolett beibehalten. Die Helligkeit der Nebenserienlinien hatte im Knallgas im allgemeinen noch mehr zugenommen als die des kontinuierlichen Grundes.

3. Kontinuierlicher Grund des Flammenspektrums verglichen mit der Farbglut der flüssigen Salze:

20. Als Gesamtfarbe bez. Intensität des Grundlichtes der Salzflammen, das ist desjenigen Teiles von deren Emission, welcher im Spektrum als kontinuierlicher Grund erscheint, würde nach den vorhergegangenen Spektralbeobachtungen (18) anzugeben sein: bei Li sehr mattes Blau, bei Na helles Blau,

1) Lecoq de Boisbaudran, l. c.

2) Das in Hrn. W. N. Hartleys Photographie des Spektrums von  $\text{KNO}_3$  in der Knallgasflamme (l. c.) bei  $\lambda = 550$  erscheinende Helligkeitsmaximum des kontinuierlichen Grundes habe ich nicht auffinden können; es dürfte der photographischen Platte zuzuschreiben sein (vgl. Note 4 zu 13).



bei K, Rb, Cs helles Grün bis Gelblichgrün. Eben diese waren aber die Intensitäten und Farben, welche beim Glühen der flüssigen Salze derselben Alkalien wirklich beobachtet wurden (1). Diese Übereinstimmung zwischen der Grundemission der Dämpfe und der Emission der flüssigen Salze desselben Alkalis zeigt sich auch als Übereinstimmung der Spektren, soweit diese bei den flüssigen Salzen beobachtet wurden (9). Beim Vergleich von Lichtern mit kontinuierlichen Spektren ist jedoch das Auge empfindlicher für Unterschiede in der Farbennuance des Gesamtlichtes als für Unterschiede im Anblick der Spektren. Ich habe daher besonderen Wert darauf gelegt, die Probe auf das Gesamtlicht der kontinuierlichen Grundemission auszuführen, und zwar vor allem bei K, wo sie am entscheidensten schien. Um die Gesamtfarbe des kontinuierlichen Grundlichtes der K-Flamme dem Auge unmittelbar sichtbar zu machen, wurden die Lichter der roten, sowie der violetten Hauptlinien samt deren Höfen durch berußte, übrigens nur etwa vierfache Breite der Linienbilder selber besitzende Blechstreifen abgeblendet (vgl. 15), desgleichen die vorhandenen Spuren der Na-Linie durch einen schmalen Draht von genau der Breite dieser Linie. Der Rest des Spektrums, entsprechend dem kontinuierlichen Grunde (in welchem matt die Linien der Nebenserien hervortraten) wurde durch einen Linsensatz von genügender Öffnung und kurzer Brennweite zu einem kleinen, hellen Lichtpünktchen gesammelt, das auf einem Streifen sehr weißen Papierses zur Beobachtung kam, welcher schräg in den schmalsten Teil des konvergierenden Lichtbündels gestellt war. Die Farbe dieses Pünktchens war nun genau jenes Grün von eigentümlicher, greller, etwas weißlicher Nuance, welches auch als Glühfarbe der flüssigen K-Salze erschien. Der Erfolg war bei KCl, KBr, KJ, KNO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der gleiche.

Wurde statt der Bunsenflamme die Knallgasflamme benutzt, so erschien das Grün des Pünktchens viel weißlicher, was der vorzugsweise am blauvioletten Ende vermehrten Intensität des Grundes bei der Knallgasflamme entspricht (19), und mit dem bei den flüssigen Salzen beobachteten Übergang der Glühfarben zu weißlicheren Nuancen bei höheren Temperaturen (vgl. 1) übereinstimmend.

Ob auch der rote Nebelstreif (vgl. 18 u. 30) des K-Spek-

trums ausgeblendet wurde, oder ob nicht, änderte nicht merkbar die Nuance des Pünktchens, was übrigens zu erwarten war, denn die Intensität dieses Nebelstreifens war stets sehr gering im Vergleich zur maximalen Helligkeit des kontinuierlichen Grundes des K-Spektrums.

Auch bei Na ergab die Rückzusammensetzung des Grundlichtes eine der Glühfarbe der flüssigen Salze gleiche Farbennuance, nämlich etwas weißliches Blau (himmelblau), welche Farbe nach dem Anblick des Spektrums des Grundes (18) auch erwartet werden mußte, sobald man nur den immer stark vorhandenen, breiten Hof der *D*-Linie nicht mit zum Grunde rechnet, wie es unserer Auffassung entspricht (13). Um diesen Hof neben der *D*-Linie selber genügend zu eliminieren, ohne doch ein breites Stück des Spektrums ganz fortzunehmen, wurde Cyaninlösung<sup>1)</sup> in den Weg der Strahlen gestellt. Die dazu nötige Lösung war zwar sehr verdünnt, zeigte aber in ihrem Troge doch schon deutlich blaue Farbe und dies mag den Versuch bei Na weniger befriedigend erscheinen lassen.

21. Zu noch weiterer Kontrolle der gefundenen Übereinstimmung habe ich Salzperlen, die in der Bunsenflamme farbig glühten, und die von ihnen aufsteigenden glühenden Dämpfe unmittelbar auf ihre Lichtemission hin miteinander verglichen. Es konnte dies mittels Betrachtung durch absorbierende Medien geschehen, welche so gewählt sein mußten, daß sie das Licht der Hauptlinien des Dampfes und deren Höfe verschluckten, dabei aber sonst beliebige, schmale Stellen des Spektrums durchliessen, so daß sie von sehr verschiedener Farbe sein konnten. Eine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Perle und der von ihr gefärbte äußere Mantel der Flamme<sup>2)</sup> erschienen bei Betrachtung durch solche Medien in der Tat stets in gleicher Farbennuance und auch in gleicher Helligkeit, wenn dieses letztere nur einmal für ein Medium durch passende Stellung der Perle erreicht war. Durch tiefrotes, nur das äußerste Ende des Spektrums durchlassendes

1) Durch passend gewähltes Mischungsverhältnis von Wasser und Alkohol als Lösungsmittel kann man die Mitte des gelben, allein im Spektrum vorhandenen Absorptionstreifens des Cyanins beliebig genau mit *D* zusammenfallen lassen.

2)  $M_1$  (Fig. 1), der Flammenraum, in welchem der kontinuierliche Grund hauptsächlich emittiert wird (vgl. 26).

Glas waren sie beide fast unsichtbar; nur der Platindraht der Perle erschien hell leuchtend. Entsprechendes war auch bei K zu beobachten.

22. Aus der bei allen fünf Alkalien konstatierten, sehr weitgehenden Übereinstimmung zwischen der Grundemission des Dampfes und der Emission flüssiger Salze desselben Metalles in bezug auf spektrale Zusammensetzung sowohl, als auf Abstufung der Gesamtintensität (20, 21) darf bis zum Beweise des Gegenteiles auf Gleichheit der Emissionszentren in beiden Fällen geschlossen werden.

Wir kommen so (nach 11) zum Resultate, daß der kontinuierliche Grund der Alkaliflammenspektren von Metallkationen emittiert werde.

d) Über die räumliche Verteilung der Metallemission in der Bunsenflamme.

23. Wir bezeichnen die verschiedenen Räume der Bunsenflamme wie folgt (vgl. die Fig. 1):  $S$  der Saum der Flamme, enthaltend Bunsens<sup>1)</sup> unteren und oberen Oxydationsraum.  $M_1$  der äußere Flammenmantel, in der Figur dunkel gezeichnet, der heißeste Teil der Flamme, enthaltend Bunsens Schmelzraum.  $M_2$  der innere Flammenmantel, in der Figur schraffiert, enthaltend Bunsens Reduktionsräume; endlich  $C$  der blaue Konus, ein Kegelmantel von sehr geringer Dicke, der einzige Teil der Flamme, welcher schon ohne Metallgehalt ein charakteristisches Spektrum im sichtbaren Gebiet liefert (das bekannte Kohlebandenspektrum), während alle anderen Räume der metallfreien Flamme nur äußerst matte, kontinuierlich verbreitete spektrale Erhellung geben.<sup>2)</sup>

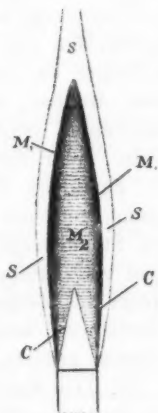


Fig. 1.

1) Bunsens Bezeichnungen (Flammenreaktionen; Heidelberg bei Köster, 1880) beziehen sich auf einzelne, bestimmte Punkte bez. Zonen der Flamme, welche zusammen genommen den ganzen, von der Flamme eingenommenen Raum nicht erschöpfen.

2) Wohl entsprechend dem sichtbaren Teil des Wasserdampfspektrums; vgl. J. M. Eder u. E. Valenta, „Beiträge“.

24. Es kamen zum Studium der Emissionsverteilung im wesentlichen zwei Beobachtungsmittel zur Anwendung, nämlich 1. Betrachtung der Flamme durch geeignete farbige Medien und 2. Projektion eines Bildes der Flamme auf den Spektroskopspalt.<sup>1)</sup>

Das erstere Mittel gestattet leichtes und sicheres Überblicken der gesamten räumlichen Verteilung der Emission, wenn nur einmal die dem Spektrum des betreffenden Metalles anzupassenden Medien gefunden sind, wie weiter unten (27) am Beispiel des Na zu zeigen ist.

Das zweite Mittel ist von unmittelbarer und allgemeinerer Anwendbarkeit; mit seiner Hilfe wurden alle fünf Alkalien eingehend untersucht. Das projizierende Linsensystem war der Objektiivsatz eines Quinckeschen Katetometermikroskopes, dessen Okular fortgenommen und durch ein Taschenspektroskop ersetzt war. Das auf dessen vertikalen Spalt entworfene, verkehrte reelle Bild der Flamme war etwa zweifach linear vergrößert. In der Objektebene des Mikroskopes war ein Zeiger aus Platindraht angebracht, dessen Spitze den Punkt angab, von welchem das Licht auf die Spaltmitte konzentriert wurde. Der Zeiger war um eine starr mit dem Mikroskop verbundene Achse drehbar, so daß er beliebig in die angegebene Lage vorgeklappt, oder auch aus derselben weggeklappt werden konnte. War der Zeiger vorgeklappt, so konnte leicht das sehr handliche Instrument<sup>2)</sup> auf eine beliebige Stelle der Flamme gerichtet werden, indem man die Zeigerspitze eben diese Stelle treffen ließ, worauf dann zur Beobachtung der Zeiger wegzuklappen war; umgekehrt konnte man durch Vorklappen des Zeigers beim Durchsuchen der Flamme jederzeit erfahren, zu welcher Flammenstelle ein eben beobachtetes Spektrum gehörte.

25. Das Salz wurde der Flamme entweder als Perle am Platindraht zugeführt, wobei der Ort der Perle in der Flamme variiert werden konnte, oder aber als Spray.<sup>3)</sup> Das letztere Verfahren habe ich für den vorliegenden Zweck nicht besonders

1) Dieses Mittel wurde zum gleichen Zweck bereits, und wohl zuerst, von Gouy angewandt (l. c.)

2) Im folgenden kurz Spektralmikroskop zu nennen.

3) Vgl. M. Gouy, l. c.

günstig gefunden; es werden dadurch sämtliche Räume gleichzeitig emittierend gemacht, und dies hat zur Folge, daß die Beobachtung der inneren Räume durch die Emission der äußeren gestört wird.<sup>1)</sup>

Um dieser Störung völlig zu entgehen, konnte die Bunsenflamme durch einen auf den Brenner zu steckenden Aufsatz mit spaltförmiger, 44 mm langer, 2,5 mm weiter Öffnung flach geformt werden. Führt man die Salzperle von der breiten Seite dieser flachen Flamme her beliebig tief in dieselbe ein, so bleiben ihre schmalen Kanten metallfrei, und man kann von einer dieser Kanten her in das Innere der Flamme sehen, ohne durch davor oder dahinter gelagerte Emissionen gestört zu sein.

26. Die Resultate der Beobachtung waren die folgenden:

Die *Hauptserienlinien* gehen von  $S$ ,  $M_1$  und  $M_2$  aus, am stärksten meist von  $M_1$ , von  $S$  stets relativ nur schwach; nur bei Rb und Cs blieb es fraglich, ob nicht  $M_2$  die Hauptserienlinien mindestens ebenso stark emittiere als  $M_1$ .

*Höfe der Hauptserienlinien* entwickeln sich nur in  $M_1$  und  $M_2$ ; in  $S$  fehlen sie völlig.<sup>2)</sup> In  $M_1$  erschienen die Höfe heller als in  $M_2$ .

*Der kontinuierliche Grund* geht ganz überwiegend nur von  $M_1$  aus; in  $S$  fehlt er ganz; in  $M_2$  fehlt er im allgemeinen auch. Schwache Emission kontinuierlichen Grundes in  $M_2$  war besonders bei Rb und Cs zu beobachten.

Die *Nebenserienlinien*, welche in der Flamme mit steigendem Atomgewicht des Alkalis in steigendem Maße erscheinen, am stärksten also bei Rb und Cs<sup>3)</sup>, gehen ganz überwiegend von  $M_1$  aus; in  $S$  fehlen sie; in  $M_2$  fehlen sie auch, bez. sind

1) Hierin liegt vielleicht der Grund, warum die Resultate früherer Beobachter, die den Spray bevorzugten, von den hier mitzuteilenden teilweise abweichen (vgl. Note 1 auf f. S.).

2) Diese Angaben beziehen sich auf Na und Li; bei den anderen Alkalien waren die Höfe ungünstig zu beobachten (vgl. 14). Für Na ist durch besondere Interferenzbeobachtungen von Hrn. H. Ebert konstatiert (Wied. Ann. 36. p. 68. 1888), daß die Hauptlinie beim Übergang vom Saum in den äußeren Mantel eine wesentliche Verbreiterung erfährt; offenbar ist dies dasselbe, wie die hier mit einfacheren Mitteln beobachtete Hofbildung.

3) Vgl. auch den Atlas von Leccq de Boisbaudran, l. c.

sie, wenn vorhanden, was nur bei Rb und Cs zu beobachten war, schwächer als in  $M_1$ . Im Konus  $C$  fehlen sie.<sup>1)</sup>

27. Als spezielles Beispiel, zugleich die Anwendung der farbigen Medien zeigend, diene Na.

Um die Verteilung des kontinuierlichen Grundes zu sehen, betrachte man die Na-Flamme durch Blauviolettglas, welches von Fraunhofers  $F$  gegen Violett durchlässig, für alle anderen Lichter undurchlässig ist, also das blauviolette Maximum des kontinuierlichen Grundes von der Hauptserienlinie  $D$  und deren Hof sondert.<sup>2)</sup> Alles Gelb der Flamme ist dann verschwunden; sie erscheint blau, und zwar zeigt der äußere Mantel  $M_1$  intensiv diese Farbe, der innere  $M_2$  nur eben wahrnehmbar stärker als ohne Na, was durch abwechselndes Einführen und Entfernen der Na-Perle kontrollierbar ist. Befindet sich eine genügend flüchtige Na-Perle so in den Saum der Flamme gestellt, daß dieser allein, mit freiem Auge betrachtet, stark gelb gefärbt erscheint, so löscht das Blauviolettglas jede Spur des aufsteigenden Dampfstreifens völlig aus, entsprechend der Tatsache, daß der kontinuierliche Grund im Saume völlig fehlt. Durch verschieden tiefes Einführen der Perle ins Flammeninnere überzeugt man sich auch, daß der den kontinuierlichen Grund emittierende äußere Mantel  $M_1$  nach außen hin, gegen den Saum zu, ziemlich scharf, nach innen, gegen  $M_2$  hin, aber viel verwaschener begrenzt ist.

Um die Emission des  $D$ -Hofes in den verschiedenen Flammenräumen zu beobachten, wurde rote Gelatine benutzt, deren Absorption, dicht vor der  $D$ -Linie scharf einsetzend, über diese und durch alles Gelb, Grün und Blauviolett sich

1) M. Gouy gibt an (l. c., in der Note am Schluß), daß im Konus Haupt- und Nebenserienlinien sichtbar seien, letztere sogar heller im Konus als darüber im inneren Mantel. Dies habe ich mit den angegebenen Mitteln, welche ich für vorteilhaft halte (vgl. 24, 25), vergeblich zu bestätigen gesucht. — Auch Hrn. de Wettevilles Resultate über den Gegenstand (Compt. rend. 138. p. 346. 1904; Phil. Trans. A. 204. p. 161. 1904) stimmen in bezug auf die Emission des Flammeninneren, besonders das Erscheinen der Nebenserien daselbst, nicht völlig mit den meinigen überein, kommen ihnen aber näher als die Gouys. (Vgl. auch Note 1 v. S.)

2) Die Nebenserienlinien sind in der Na-Flamme nur sehr schwach vertreten (vgl. 45).

erstreckte. Man sieht dann  $M_1$  stark,  $M_2$  etwas schwächer rot gefärbt,  $S$  farblos, zum Zeichen daß der Hof am stärksten in  $M_1$ , in  $M_2$  aber ebenfalls nicht unbeträchtlich entwickelt ist. Daß in  $M_2$  der Hof von  $D$  vorherrscht im Vergleich zum kontinuierlichen Grunde, während in  $M_1$  das Umgekehrte der Fall ist — ein Beispiel für die gegenseitig unabhängige Entwicklung dieser beiden Emissionen, der Hauptlinienhöfe und des kontinuierlichen Grundes (13), — tritt besonders hervor, wenn man die Na-Flamme durch wässrig-alkoholische Cyaninlösung<sup>1)</sup> betrachtet, von solcher Konzentration, daß sie das Licht der  $D$ -Linie zwar völlig verschluckt, für deren Umgebung aber nicht zu undurchlässig ist. Es erscheint dann  $M_1$  blau,  $M_2$  rötlich purpurn gefärbt,  $S$  wieder soweit farblos wie ohne Na.<sup>2)</sup>

28. In Zusammenfassung kann die Emissionsverteilung in der Bunsenflamme wie folgt charakterisiert werden:

Eine so nahe vollständige, fast exklusive räumliche Trennung der verschiedenen Teile der Metallemission, wie sie in den Flammen des elektrischen Bogens gefunden wurde (l. c. 1903), findet man in der Bunsenflamme durchaus nicht. Wohl ist auch bei dieser Flamme die Hauptserie im Saume für sich allein vorhanden, ohne Nebenserien und ohne kontinuierlichen Grund; sie wird aber von allen anderen Teilen der Flamme ebenfalls emittiert und zwar sogar noch stärker als vom Saum, wobei Höfe um ihre Linien auftreten.

Die Nebenserien und der kontinuierliche Grund sind beide an dieselben Teile der Flamme gebunden, nämlich vorzugsweise an  $M_1$ ; in  $S$  fehlen sie beide.

Der Konus, welcher in bezug auf die eigene Emission der Flamme besonders hervorragt, zeigt in bezug auf das Metall gar keine Besonderheit; er emittiert nichts anderes als die ihm benachbarten Teile von  $M_2$  auch.

#### e) Über kontinuierlichen Grund und Nebenserien.

29. Daß diese beiden Emissionen an dieselben Flammenteile gebunden sind (26, 28), im besonderen, daß bei denjenigen Alkalien — Rb und Cs —, welchen verstärktes Auftreten der

1) Vgl. über diese Lösung die Fußnote zu 20.

2) Eben dasselbe wurde auch an einer Na-haltigen Wasserstoffflamme beobachtet.



Nebenserienlinien im inneren Mantel eigen ist, auch verstärktes Auftreten des Grundes daselbst sich zeigte (26), kann als Zeichen eines inneren Zusammenhanges zwischen den beiden Emissionen betrachtet werden. Wir werden in der Tat dazu gelangen, die beiden Emissionen im wesentlichen als identisch anzusehen. Denn einerseits zeigen die später heranzuziehenden Beobachtungen elektrischer Art (32—40) für beide — Grund und Nebenserien — die gleichen Emissionszentren an — nämlich positiv geladene Metallatome, welche wir als Zentren des Grundes bereits früher auf anderem Wege gefunden haben (22) —, andererseits gestattet die spektrale Verteilung des Grundes bei allen fünf Alkalien die Auffassung — wie sogleich zu zeigen (30) —, daß der Grund nichts weiter sei, als das Resultat starker Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien. Dieser Auffassung entspricht es schließlich auch, daß, wie wir gefunden haben (vgl. 26), der kontinuierliche Grund eben in jenen Flammenteilen —  $M_1$  und  $M_2$  — auftritt, in welchen Verbreiterungserscheinungen auch an den Linien der Hauptserie in Gestalt der Höfe zu beobachten waren.

30. Vergleicht man bei jedem der fünf Alkalien den kontinuierlichen Grund, dessen spektrale Verteilung wir früher (17, 18) untersucht hatten, mit der Lage der Nebenserien, so ergibt sich folgendes:

1. Als Ganzes betrachtet, rücken sowohl die Nebenserien als auch der kontinuierliche Grund mit seinem Maximum der Helligkeit bei wachsendem Atomgewicht des Alkalis mehr und mehr nach dem Rot hin.

2. Die brechbarere Grenze des kontinuierlichen Grundes fällt bei jedem Alkali soweit mit der gemeinsamen Kante seiner Nebenserien zusammen, als es bei der Verwaschenheit, welche sowohl jener Grenze, als auch den brechbarsten Nebenserienlinien eigen ist, erwartet werden kann und als es die oft eintretende Verdeckung jener Grenze durch Höfe von Hauptserienlinien (vgl. 18) zu kontrollieren erlaubt.

3. Die weniger brechbare Grenze des kontinuierlichen Grundes kann überall als dort liegend angenommen werden, wo die Nebenserienlinien, welche mit verminderter Brechbarkeit an Schärfe und zugleich an Abstand zunehmen, nicht mehr ineinander verfließen.



So ist bei *Li* die orangegelbe Linie  $I_n = 3$  gesondert und ziemlich scharf sichtbar in der Flamme, und zwar immer nur so schwach, daß auch für die übrigen Linien dieser Serie bez. ihre Verwaschung, den kontinuierlichen Grund, nur sehr geringe, für die stets noch schwächere II. Nebenserie aber gar keine merkliche Intensität erwartet werden kann.

*Na* läßt sich nach ähnlichen Gesichtspunkten behandeln.

Bei *K* ist besonders bemerkenswert die Linie  $I_n = 4$ , welche stets abgesondert vom kontinuierlichen Grunde, jenseits von dessen rotem Ende auftritt (vgl. Note zu 18), dabei aber so verwaschen und breit ist, daß sie an Aussehen völlig einem Stück kontinuierlichen Grundes gleicht, wie es unserer Auffassung entspricht. Die Absonderung dieser Linie vom übrigen kontinuierlichen Grunde entspricht der abnehmenden Verwaschenheit und zunehmenden Distanz der Nebenserienlinien gegen Rot zu. Die nächsten Nebenserienlinien,  $I_n = 5$  und  $II_n = 5$ , eine dichte Gruppe bildend, liegen bereits im zusammenhängenden Teil des kontinuierlichen Grundes, dessen Anfang als breiter Hof eben dieser Gruppe aufgefaßt werden darf.

Bei *Rb*  $I_n = 5$  tritt ähnliches auf wie bei *K*  $I_n = 4$ . Im inneren Flammenmantel, über einer  $Rb_2SO_4$ -Perle, kann man dieses Linienpaar im Orangegelb abgesondert vom kontinuierlichen Grunde, jenseits des Endes desselben auf nahezu dunkler Umgebung sehen. Läßt man aber die Visierrichtung des Spektralmikroskopes (24) allmählich gegen den äußeren Mantel der Flamme vorrücken, so bemerkt man, wie das Linienpaar an Helligkeit zunimmt, alsdann zusammen mit dem benachbarten, nun ebenfalls hervortretenden Paar  $II_n = 5$  einen Hof bildet, und wie dieser Hof zuletzt mit dem übrigen kontinuierlichen Grunde, dessen Helligkeit ebenfalls zugenommen hat, in ein Kontinuum zusammenfließt. Es ist dies ein Fall unmittelbarer Ersichtlichkeit der Bildung kontinuierlichen Grundes aus Höfen von Nebenserienlinien.

f) Über Zusammenhang zwischen Lichtemission und elektrischer Wanderung in Flammen und Bogen.

31. Die von mir früher gefundenen und studierten elektrischen Wanderungserscheinungen der leuchtenden Metaldämpfe in Flammen (l. c. 1902), sowie die ähnlichen, im elek-

trischen Bogen zu beobachtenden Wanderungserscheinungen, stehen in enger Beziehung zur gleichzeitig stattfindenden Lichtemission. Man kann nämlich sagen, daß Emission des kontinuierlichen Grundes oder der Nebenserien einerseits und die elektrische Wanderung andererseits unzertrennlich miteinander verknüpft seien, so daß beim Fehlen der einen auch die andere fehlt. Im einzelnen liegen dieser Behauptung folgende Beobachtungstatsachen zugrunde (32—38).

32. Im Saum einer Na- oder Li-haltigen Bunsenflamme, wo wir fanden, daß nur die Hauptserie, nichts von den Nebenserien oder vom kontinuierlichen Grunde emittiert werde (26, 27), war auch von elektrischer Wanderung nichts zu beobachten (l. c. p. 644. 1902). Erst bei tieferem Einführen der Perle, wenn die Salzdämpfe den Flammenmantel  $M_1$  erreichen, wo, wie wir wissen (26, 27), die Emission von Nebenserien und kontinuierlichem Grunde beginnt, sieht man auch die Wanderung einsetzen, und zwar tritt dies sehr plötzlich ein bei allmählichem Einwärtsverschieben der Perle (l. c. p. 644. 1902), ganz entsprechend der fast scharfen Abgrenzung, welche wir zwischen den Emissionsgebieten  $M_1$  und  $S$  fanden (27).

33. Eine mit Na-Silikatperle versehene Alkoholflamme, in welcher man überhaupt nur die Hauptserie emittiert findet, nichts von Nebenserien oder kontinuierlichem Grunde, zeigte zwischen zwei Platinnetzen von 2000 Volt Potentialdifferenz nicht mehr als die sehr geringe Schiefe nach der negativen Seite hin, welche auch ohne Na in ihr zu beobachten ist. Obgleich die geringe aufsteigende Geschwindigkeit der Alkoholflamme der Beobachtung elektrischer Wanderung in ihr besonders günstig ist, wird also solche Wanderung bei ihren gelbleuchtenden Na-Dämpfen doch nicht merklich. Es zeigt sich somit der D-emittierende Na-Dampf auch in der Alkoholflamme als elektrisch neutral.

34. Die Flammen des elektrischen Bogens emittieren, wie man weiß (l. c. 1903), in ihrem Saume ebenfalls — wie die Bunsenflamme — nur die Hauptserie allein. Dem entsprechend fehlt auch im Saume der Bogenflammen die elektrische Wanderung. Hiervon überzeugt man sich in mehrfacher Weise. Die Beobachtungen wurden an gewöhnlichem Kohlebogen mit 100—130 Volt und 10—30 Amp. ausgeführt, also unter Ver-

hältnissen, für welche die Emissionsverteilung aus meinen früheren Versuchen (l. c.) genügend bekannt ist.

35. Versieht man einen dünnen Hilfskohlenstab mit + 2000 Volt Spannung von einer vielzelligen Akkumulatoren-batterie her, deren anderer, negativer Pol mit der positiven Kohle des Bogens verbunden sei, so zeigt sich der Saum der beiden Bogenflammen, welche alkalimetallhaltig gemacht seien, bei Annäherung jenes positiv geladenen Kohlenstabes nicht beeinflusst; erst wenn dieser Stab ins Innere einer der Bogenflammen eingeführt wird, erfolgt Abstoßung der letzteren von ihm. Ist der Bogen Li-haltig, durch Beladung der unteren, positiven Kohle mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , so kann man ein rotes, nur für Li- $\alpha$  durchlässiges Medium benutzen, um die Hohlflammen der Hauptserie gesondert zu erkennen (vgl. l. c. p. 645. 1903) und zu sehen, daß die positiv geladene Hilfskohle bis ins Innere einer dieser Hohlflammen geführt werden muß, dorthin also, wo die Nebenserien emittiert werden, um Abstoßung hervorzubringen. Man kann dann durch Nachführen der geladenen Kohle die betreffende Bogenflamme immer weiter seitlich fortschieben, indem auch ihre Ansatzstelle an der Kohle mitfolgt, so daß schließlich Erlöschen des Bogens die Folge sein kann.

36. Da bei diesem Versuche wegen der nötigen Sicherungswiderstände an der den Kohlenstab ladenden Batterie — 600 000  $\Omega$  wurden benutzt — und wegen der großen Leitfähigkeit der Bogenflammen nur ein geringer Bruchteil der angewandten 2000 Volt zur Wirkung kommt, kann man ebenso gut das im Bogen selber stets vorhandene Spannungsgefälle benutzen. Es wurde dazu der Bogen zwischen metallfreien Kohlen gebildet; die einzuführende Metallverbindung war an das Ende des dünnen Hilfskohlenstabes festgefrittet und konnte mit diesem in die verschiedenen Teile des Bogens eingeführt werden. Der Kohlenstab befand sich dazu an einer isolierenden Handhabe befestigt; elektrische Zuleitung besitzt er jetzt nicht.

Beindet sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  am Kohlenstabe und betrachtet man den Bogen durch das rote, nur für Li  $\alpha$  durchlässige Medium, so sieht man bei Einführung des Kohlenstabes in den Saum einer der Bogenflammen, diesen nicht anders räumlich verteilt sich färben als wie es eine unelektrische Flamme tun würde;

der rote Dampf verbreitet sich nur dorthin, wo die Strömung der heißen Gase und die Diffusion ihn hintragen. Fig. 2 zeigt z. B. den Anblick bei horizontal stehenden Kohlen.<sup>1)</sup> Der rote, die Hauptserienlinie  $\text{Li}\alpha$  strahlende Dampf wird also von den Kräften des vorhandenen elektrischen Feldes nicht merklich beeinflusst.

Sobald aber der Kohlenstab mit dem Li-Salz ins Innere einer der Bogenflammen eingeführt wird, wo, wie man weiß,

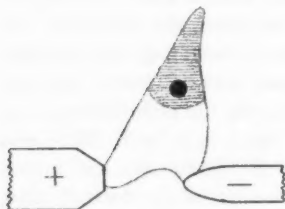


Fig. 2.

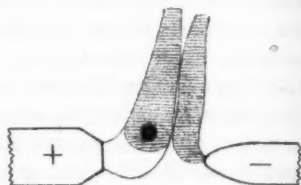


Fig. 3.

die Nebenserien emittiert werden, ergreift die Färbung sofort alle Teile des Bogens, welche vom Ende des Kohlenstabes gegen die negative Bogenkohle hin liegen<sup>2)</sup> (vgl. Fig. 3); in der Richtung gegen die positive Kohle hin verbreitet sie sich dagegen nicht mehr, als der Strömung der Flammengase und der Diffusion entspricht. Wird speziell der Li-haltige Stab ins Innere der negativen Flamme eingeführt, so bleibt die Färbung stets auf diese Flamme, oder auf Teile derselben beschränkt; die positive Flamme bleibt ungefärbt.

Diese Ausbreitung des Metalles nach der negativen Seite hin, wenn es nur erst ins Innere des Bogens gebracht war, erstreckt sich auch über den Saum der Bogenflammen. Man kann sie dementsprechend bei Li auch sehr gut durch das rote, nur für  $\text{Li}\alpha$  durchlässige Medium beobachten. Da in

1) Der von Li gefärbte Teil des Bogens erscheint in Figg. 2 u. 3 schraffiert, der Querschnitt des Hilfskohlenstabes mit dem Salz schwarz.

2) Zugleich mit der Verbreitung des Metalles im Bogen nehmen seine Flammen diejenigen schlankeren, weniger zu gegenseitiger Verschmelzung geneigten Formen an, welche dem metallhaltigen Bogen im Gegensatz zum metallfreien vorzugsweise eigen sind (vgl. die beiden Figg. 2 u. 3).

diesem Falle nur die Emissionszentren der Hauptserie sichtbar werden, macht es den Eindruck, als wären diese der elektrischen Wanderung nach der negativen Seite hin unterworfen. Doch ist die Erscheinung so aufzufassen, daß die elektrische Wanderung des eingeführten Metalles ausschließlich im Innern der Bogenflammen erfolgt, wo die Nebenserien emittiert werden, und daß der Saum sein Metall erst sekundär erhält durch Strömung und Diffusion aus dem Inneren. Von der Richtigkeit dieser Auffassung überzeugt man sich, wenn man die Verteilung der Emissionszentren der Nebenserien studiert, was bei Li durch Blauviolettglas geschehen kann, da die Hauptserie dieses Metalles keine Linie im Blauviolett hat, während die Linien der Nebenserien dort dicht sich drängen.<sup>1)</sup> Der Li-freie Bogen erscheint durch das blauviolette Medium in mattem Blau, was wenig stört, wenn man damit die intensiven, blauvioletten Flammen einmal verglichen hat, welche erscheinen, sobald das Innere des Bogens Li-haltig geworden ist, und welche ihrer Größe nach in die Höhlungen der vorher beobachteten großen, roten Hauptserienflammen hineinpassen. Ist nun der Li-haltige Stab in den Saum des Bogens gebracht (wie es Fig. 2 entspricht), so sieht man davon durch das blauviolette Glas gar keine Wirkung. Das Li dringt also nicht ins Innere des Bogens; es verbreitet sich nur über den in Fig. 2 schraffierten Raum, offenbar durch Diffusion. Ist aber der Li-haltige Stab ins Innere des Bogens eingeführt, so erscheinen sogleich die intensiv blauen Nebenserienflammen, und zwar deren beide, wenn das Li an der positiven Seite eingeführt wird (wie in Fig. 3), nur eine derselben aber, nämlich die Negative, wenn es an der negativen Seite eingeführt wird.

37. Wir finden also jedesmal, daß die Li-Dämpfe im Bogen nur dann von den elektrischen Kräften ergriffen werden, wenn sie die Nebenserien emittieren, und zwar werden sie dann stets nach der negativen Seite geführt, entsprechend positiver Ladung; emittieren die Li-Dämpfe aber nur die Hauptserie, so erweisen sie sich als unbeeinflussbar von den elektrischen Kräften, als elektrisch neutral.

38. Kommt das Metall aus der umgebenden Luft in den

1) Hauptsächlich kamen  $I\eta = 4$  und  $II\eta = 5$  zur Wirkung.

Bogen, etwa als Salzrauch, so wird es nach den vorhergegangenen Resultaten nur im Saume der Bogenflammen unbeeinflusst von den elektrischen Kräften durch Strömung und Diffusion sich verbreiten können; sobald es aber ins Innere der Flammen gelangt, wo die Nebenserien emittiert werden und wo demnach seine Atome positive Ladung annehmen, ist es dem vorhandenen elektrischen Kraftfelde unterworfen. Da dieses Feld nach jeder der beiden Kohlen hin konvergiert, wird das Metall vom weiteren Eindringen in die positive Flamme überhaupt abgehalten sein; in der negativen Flamme dagegen wird es gegen die Kohle hin konzentriert werden.

Dem entsprechen auch die folgenden Beobachtungen. Enthielt die Zimmerluft Na-Rauch, so erschienen zwischen metallfreien Kohlen die gelben Hauptserienflammen, positive wie negative, im Objektivspektroskop (vgl. l. c. 1903. p. 637 ff.) stark entwickelt, groß und auffallend hohl; von den positiven Nebenserienflammen war dagegen auch dann nichts zu finden, wenn die Luft so viel Na enthielt, daß Bunsenflammen und die Säume von Schnittbrennerflammen in ihr intensive Gelbfärbung zeigten. Von den negativen Nebenserienflammen waren die Ansatzpunkte an der Kohle am hellsten. Kommutierte man nach einer Weile den Strom des Bogens, so erschienen plötzlich sämtliche Flammen aller Serien in großer Intensität, zum Zeichen, daß viel Na an der negativen Kohle gesammelt war, welches jetzt, da diese Kohle positiv geworden, von ihr in den ganzen Bogen übergehen kann. Auch in Li-Rauch fehlten die positiven Nebenserienflammen bei gleichzeitig sehr voller Entwicklung der Hauptserienflammen; erst als dicht neben und unter der positiven Kohle viel  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf Platinblech in kräftiger Bunsenflamme verdampft wurde, gelang es, an der Eintrittsseite des Li-Rauches schwache Umrisse der positiven Nebenserienflamme  $I_n = 3$  erscheinen zu lassen. Nachfolgendes Kommutieren des Bogenstromes führte auch bei Li zu sofortigem Erscheinen aller Flammen.

39. Die Wirkung der elektrischen Kräfte auf das Innere der Bogenflammen scheint um so mehr hervorzutreten, je höher das Atomgewicht des Alkalis ist. Bei Cs mit sehr hohem Atomgewicht wird die Entwicklung der Nebenserienflammen durch die eigenen elektrischen Kräfte des Bogens ersichtlich

gestört bez. erschwert. Die positiven Nebenserienflammen werden von ihrer Kohle weggetrieben, was schnellen, durch Diffusion nicht genügend gedeckten Verbrauch des Metall- dampfes an der Ansatzstelle zur Folge hat; die Nebenserien- flammen des Cs erscheinen daher gut nur dann, wenn am je- weiligen Ansatzpunkt der positiven Flamme sehr reichlich Salz an der Kohle sich findet. Ist nur die negative Kohle Cs-haltig —  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  wurde benutzt —, so erscheinen zwar an dieser die Nebenserienflammen, es findet jedoch eine Rückstauung derselben zu ihrer eigenen Kohle hin statt, was den Bogen sehr unruhig brennend und zum Verlöschen geneigt macht.<sup>1)</sup>

40. In Zusammenfassung haben die in Flammen (32, 33) sowie im Bogen (34—39) beobachteten Wanderungserscheinungen gezeigt, daß die Emissionszentren der Hauptserien elektrisch neutral seien; für die Emissionszentren der Nebenserien hat der Bogen, und für die des kontinuierlichen Grundes die Flamme positive Ladung angezeigt. — Daß der gemeinsamen Eigen- schaft der Emissionszentren des kontinuierlichen Grundes und der Nebenserien, positiv geladen zu sein, auch andere Zu- sammenhänge zwischen diesen beiden Emissionen entsprechen, wurde bereits hervorgehoben (29).

## II. Theoretisches.

### A) Über die Emissionszentren der verschiedenen Teile der Alkalimetallspektren.

41. Wir sind durch die vorhergegangenen Beobachtungen zu Vorstellungen über die genannten Emissionszentren geführt worden, welche in Zusammenfassung, bez. Verallgemeinerung, die folgenden Sätze ergeben (42—50), zu deren jedem die be- sonderen Erfahrungen genannt sind, auf welche er sich stützt.

1. Die Emissionszentren der *Hauptserie* sind elektrisch neutrale Metallatome.

1) In diesen Umständen dürfte hauptsächlich die Schwierigkeit be- gründet sein, die Nebenserien des Rb und Cs im Bogenspektrum dauernd gut erscheinen zu lassen, während sie in der Bunsenflamme, wo elek- trische Kräfte nicht hindern, bei diesen Elementen sogar viel stärker hervortreten als bei Li oder Na.



42. Hierfür sprechen außer dem Fehlen der elektrischen Wanderung bei alleiniger Emission der Hauptserie (32, 33, 37) auch besonders noch die Absorptionsspektren der Alkalimetall-dämpfe. Diese Dämpfe sind einatomig<sup>1)</sup> und sie dürften ohne Statthaben besonderer Einwirkungen die Elektrizität ebenso wenig leiten, als es die ebenfalls einatomigen Quecksilberdämpfe tun. Sie bestehen danach in der Hauptsache aus freien, elektrisch neutralen Atomen und sie müssen daher in ihren Absorptionsspektren alle wirklich vorhandenen Schwingungsfähigkeiten solcher Atome verraten.

Man findet nun in diesen Spektren die Hauptserienlinien in der Tat sehr kräftig vertreten; Nebenserienlinien sucht man jedoch vergeblich.

Für Na-Dampf im besonderen können hier die kürzlich von Hrn. R. W. Wood veröffentlichten ausführlichen Tabellen herangezogen werden.<sup>2)</sup> Es findet sich unter der sehr großen Zahl der daselbst vermessenen Absorptionslinien keine einzige, welche einer der jetzt bekannten drei Nebenserien<sup>3)</sup> des Na zugeschrieben werden könnte.<sup>4)</sup> Daß die Hauptserienlinien außer durch *D* auch in ihren ultravioletten Gliedern in großer Stärke im Absorptionsspektrum vertreten sind, ist aus der Möglichkeit, anomale Dispersion des Dampfes in ihrer Gegend zu messen, genügend bekannt.<sup>5)</sup> Daß speziell der Dampf des Na-Metall es nichts absorbiert, was dem kontinuierlichen Grunde des Emissionsspektrums entspräche, schließe ich daraus, daß man eine gelbe Na-Flamme durch diesen Dampf in demjenigen starken Blau sehen kann, welches dem Helligkeitsmaximum des kontinuierlichen Grundes entspricht (vgl. 18, 20, 27). Der Versuch kann mit einem wasserstoffgefüllten Probierrohre ausgeführt werden, auf dessen Boden man etwas Natrium verdampft.

1) A. Scott, Proc. Roy. Soc. Edinb. 14. p. 410. 1887. (Auf Grund daselbst zitierter früherer Arbeiten von J. Dewar und A. Scott, 1879.)

2) R. W. Wood, Astrophys. Journ. 18. p. 105. 1903.

3) Neue Vermessungen der Alkalimetallspektren, auch die III., von mir aufgefundene Nebenserie des Na mit umfassend, vgl. bei Saunders.

4) Vielleicht ist auszunehmen die nur bei sehr hoher Temperatur des Dampfes erscheinende Absorptionslinie in der Nähe von  $\lambda = 553$  (vgl. R. W. Wood, l. c.), welche, soweit die Messungen gehen, mit der neben II  $n = 4$  liegenden III. Nebenserienlinie koinzidieren könnte.

5) Vgl. R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 8. p. 293. 1904.



Die sehr zahlreichen Absorptionslinien dichten Dampfes von Na, welche hiernach keiner der Emissionen dieses Metalles entsprechen, können mehratomigen Na-Molekülen zugeschrieben werden. Das Bestehen solcher Moleküle in geringer Zahl ist durch die vorhandenen Dampfdichtebestimmungen nicht ausgeschlossen; besonders wahrscheinlich ist es unter den bei den Absorptionsuntersuchungen obwaltenden Umständen aber dadurch, daß der Dampf zugleich mit großer Zähigkeit geringes Diffusionsvermögen zeigte<sup>1)</sup>, was dem Gaszustande widerspricht und also anzeigt, daß er in einem Übergangszustande zur Flüssigkeit sich befunden habe.

2. Die Emissionszentren der *Nebenserien* sind positiv geladene Metallatome, das sind solche, welche negative Elementarquanten verloren haben.<sup>2)</sup>

43. Dies schlossen wir aus der Tatsache ihrer elektrischen Wanderung (40). Es ist aber dann naheliegend anzunehmen, daß die verschiedenen Nebenserien desselben Metalles von Atomen emittiert werden, welche eine verschiedene Zahl von Elementarquanten verloren haben, im besonderen, daß die Emissionszentren der I., II., III., . . . Nebenserie<sup>3)</sup> Atome sind, welche 1, 2, 3, . . . negative Elementarquanten verloren haben.

1) Vgl. R. W. Wood, l. c. 1904.

2) Wir benutzen hier und für alle folgende Darstellung die unitarische Auffassung, welche in der letzten Zeit fortdauernd näher gerückt ist durch Beobachtung immer wieder neuer Erscheinungen — wie besonders die der sekundären Kathodenstrahlung —, welche als Entweichen negativer Elementarquanten aus Atomen der Materie aufzufassen sind (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 474 u. f. 1903 u. 15. p. 485. 1904), während man von Materie abgetrennte, positive Elektrizität bisher immer nur vergeblich gesucht hat. Über die elektrische Constitution der materiellen Atome, vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 735 u. f. 1903.

3) Die Benennung, bez. Numerierung der einzelnen Serien ist im vorliegenden stets nach den Flammengrößen des elektrischen Bogens (vgl. P. Lenard, l. c. 1903. p. 643), d. i. wie sich zeigen wird (72), nach Temperaturstufen gewählt gedacht. — Zu bemerken ist, daß III. Nebenserien seit Auffindung einer solchen bei Na (P. Lenard, l. c. 1903) auch bei den anderen Alkalimetallen gefunden worden sind (vgl. H. Konen u. Hagenbach, Phys. Zeitschr. 4. p. 592. 1903, und besonders Saunders, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. 40. p. 439. 1904), bei Cs auch Glieder einer IV. Nebenserie (Saunders, l. c.).

Hierfür kann man auch folgendes anführen (44—49)<sup>1)</sup>:

a) 44. Die erste Nebenserie überragt stets an Intensität die anderen Nebenserien der Alkalispektren, sowohl in der Flamme als auch im Bogen, und dies entspricht der Tatsache, daß die Alkalimetallatome in Elektrolyten ganz überwiegend nur als einwertige Kationen, d. i. mit dem Verlust eines negativen Elementarquantums angetroffen werden.

b) 45. Daß die Atome der Alkalimetalle aber auch fähig sind, zwei oder mehr negative Elementarquanten zu verlieren, ergibt sich aus ihrem gelegentlichen mehrwertigen Auftreten, welches man mit steigendem Atomgewicht in steigendem Maße antrifft. So kennt man beispielsweise bei Cs ein Pentajodid,  $\text{CsJ}_5$ .

Der mit steigendem Atomgewicht steigenden Neigung zur Mehrwertigkeit vollkommen entsprechend ist es, daß auch die Intensität des Erscheinens höherer Nebenserien mit steigendem Atomgewicht zunimmt. So erscheinen von Li und Na in der Bunsenflamme bestenfalls nur Linien der I. Nebenserie, keine der II. Von K kann man neben immer sehr deutlichen Linien der I. auch solche der II. Nebenserie gut beobachten. Bei Rb sind beide Nebenserien in nicht geringer Intensität vertreten, und bei Cs findet sich neben vielen Gliedern der I. und II. Nebenserie auch eine Linie —  $\lambda = 646,5^2)$  —, welche der kürzlich erst aufgefundenen III. Nebenserie dieses Metalles zuzurechnen sein dürfte.<sup>3)</sup>

c) 46. Wasserstoff, als besonders streng einwertig bekannt, besitzt nur eine Nebenserie in seinem Spektrum.<sup>4)</sup> Mehrwertige

1) Daß überhaupt ein Atom mehr als ein Quant verlieren kann, hat sich bei der Untersuchung der sekundären Kathodenstrahlung gezeigt (P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 485. 1903).

2) Nach Lecoq de Boisbaudran, Spectres Lumineux.

3) Es ist für das betreffende Glied dieser Serie  $\lambda = 647$  gemessen (Sounders, l. c. p. 450).

4) und auch diese scheint nur in höchster Temperatur zu erscheinen, was weitere Nebenserien kaum erwarten läßt (vgl. 71, 72). Daß das Wasserstoffatom nicht so leicht Quanten abgibt wie die Atome der Metalle, entspricht auch der Tatsache, daß fester Wasserstoff, nach seiner Durchsichtigkeit zu urteilen (J. Dewar, Britt. Ass. Meeting 1899), Nichtleiter der Elektrizität ist, während die festen Metalle gute Leiter sind infolge der freien, von ihren Atomen im festen Zustand abgegebenen Quanten (vgl. 53).

Metalle dagegen haben Spektren, in welchen die Anzahl der Serien offenbar besonders groß ist; denn obgleich man bereits so viele Serien beispielsweise aus dem Bogenspektrum des Ca gesondert hat, als in der Hauptsache ein Alkalispektrum ausmachen würden, ist damit der vorhandene Linienvorrat doch nur zu ganz verschwindendem Teile erschöpft.

d) 47. Die mit zunehmendem Atomgewicht des Alkalis zunehmende Intensität der Nebenserien, der höheren, sowie auch der I., im Vergleich zur Hauptserie, wäre in unserer Annahme dahin zu deuten, daß die Abgabe negativer Elementarquanten aus den Alkalimetallatomen um so leichter erfolgt, je größer ihr Gewicht ist. Dies entspricht aber ganz den sonst hierfür in Betracht kommenden Tatsachen: nämlich erstens der Beobachtung, daß die leuchtenden Dämpfe von Li, Na, K, Rb in Flammen dieser Reihenfolge nach in zunehmender Stärke die elektrische Wanderung nach der negativen Seite hin zeigten (vgl. l. c. 1902. p. 648), so wie auch im Bogen die elektrische Beeinflussung der Nebenserienflammen bei höherem Atomgewicht des Alkalis stärker merklich wurde (39), und zweitens von der Seite der Chemie und Elektrolyse her dem Resultate, daß die Elektropositivität der Alkalimetalle mit zunehmendem Atomgewicht steige.

e) 48. Die sehr bemerkenswerte, speziell bei Bi gemachte Beobachtung der Herren Schuster und Hemsalech, daß die Emissionszentren verschiedener Linien desselben Metalles im elektrischen Funken verschieden schnelle Fortbewegungsgeschwindigkeit besitzen<sup>1)</sup>, kann unmittelbar dahin gedeutet werden, daß diese Zentren verschieden stark elektrisch geladene Metallatome seien. Es erscheint in Hrn. Schusters Versuchen zulässig anzunehmen, daß die Fortbewegung in der alternierenden Funkenentladung stets vom jeweiligen positiven Pol ausgehend nach der negativen Seite hin gerichtet war, und es kann angenommen werden, daß die verschieden sich verhaltenden Bilinien verschiedenen Nebenserien dieses Metalles zugehören.

f) 49. Der Forderung endlich, daß die Emissionszentren der verschiedenen Serien desselben Metalles Atome dieses

---

1) A. Schuster u. G. Hemsalech, Phil. Trans. A. 193. p. 205 u. 207. 1899.

Metalles in verschiedenen Zuständen seien (vgl. l. c. 1903, p. 649 u. f.), kann nach gegenwärtiger Kenntnis über die Atome überhaupt kaum anders in einfacher Weise entsprochen werden, als durch die Annahme von Atomen mit verschieden starker elektrischer Ladung. Ein Atom, welches 0, 1, 2, 3, . . . negative Elementarquanten verloren hat, befindet sich dadurch in Zuständen, welche ihm verschiedene innere elektrische Schwingungsmöglichkeit verleihen müssen, wobei jedoch immer noch so gut wie die gesamte Masse des Atoms vorhanden bleibt und also auch mitbestimmend sein kann für die Schwingungsdauern, wie es die an den Spektren konstatierten Regelmäßigkeiten fordern.

3. 50. Die Emissionszentren des *kontinuierlichen Spektralgrundes* sind dieselben wie die der Nebenserien, also, da die I. Nebenserie das Übergewicht unter diesen hat, in der Hauptsache Atome, welche ein negatives Elementarquantum verloren haben, d. i. gewöhnliche, aber unbeschwerte elektrolytische Ionen.

Hiervon waren wir ausgegangen (22); die Beobachtung der Glühfarben der flüssigen Salze (11), deren Übereinstimmung mit dem kontinuierlichen Grunde der Flammenspektren (22) und die weiter sich zeigenden Zusammenhänge dieses Grundes mit den Nebenserien (29), sowie die Wanderungserscheinungen im Flammenmantel (32) lieferten die Stützpunkte für den Satz 3 und stützen dadurch rückwärts auch den Satz 2.

*Über Verbreiterung und Hofbildung (Verwaschung) bei Spektrallinien.* — 51. Die Ursache, warum dieselben Emissionszentren — z. B. Metallkationen — in einem Falle — z. B. im elektrischen Bogen — die Linienserie selber, in anderen Fällen — z. B. in flüssigen Salzen — deren Verwaschungsergebnis, den kontinuierlichen Grund ergeben, wird in verschieden starkem Einflusse der Umgebung der Zentren auf deren Emission zu suchen sein.

Es ist jedoch zweierlei solcher Einfluß zu unterscheiden. Nämlich 1. Inhomogenität der Emission durch Störung des Emissionsvorganges in den Zentren selbst, ausgeübt von seiten vorhandener Nachbarmoleküle, und 2. das Anwachsen dieser Inhomogenität, welches bei der bereits ausgesandten Emission als bloße Folge des Kirchhoffschen Gesetzes dann eintreten muß, wenn sie absorbierende Schichten weiterer, gleicher, ge-

störter Emissionszentren zu durchsetzen hat.<sup>1)</sup> Man kann die Inhomogenität aus dem ersten Grunde primär, die aus dem zweiten sekundär nennen. Die primäre Inhomogenität muß im allgemeinen zunehmen mit der Dichte des Mediums, in welches die Zentren eingebettet sind, ohne daß es dabei auf die Zahl der gleichartigen Zentren in der Volumeneinheit ankäme.<sup>2)</sup> Die sekundäre Inhomogenität, d. i. der Zuwachs, welchen die primäre Inhomogenität infolge von Absorption erfährt, hängt dagegen nur ab von der Zahl der Zentren gleicher Art, welche das bereits emittierte Licht auf seinem Wege nach außen hin findet; sie ist daher im Gegensatz zur primären Inhomogenität abhängig von der Zahl der gleichartigen Zentren in der Volumeneinheit<sup>3)</sup> und außerdem von der Dicke der strahlenden Schicht.

52. Ist die primäre Inhomogenität nicht zu klein, so kann sie sekundär dermaßen anwachsen, daß Spektrallinien verschwinden und in breite Emissionsbezirke sich verwandeln,

1) Diese Unterscheidung ist im wesentlichen bereits zu früher Zeit (1879) von M. Gouy gemacht und durch messende Versuche und Rechnung als notwendig und zutreffend gezeigt werden. Vgl. M. Gouy, l. c., auch die Fußnote zu 52.

2) Als Beispiel hierfür kann Jodlösung in Schwefelkohlenstoff angeführt werden, verglichen mit gleich tief violett gefärbtem Joddampf. Nach der gleichen Tiefe der Farbe zu urteilen, wird die Zahl der Zentren — Jodmoleküle — in der Volumeneinheit bei beiden Medien gleich oder nahe gleich sein; die Dichte ist jedoch sehr verschieden. Dementsprechend ist auch die Inhomogenität (primär) sehr verschieden, was hier durch Absorption, statt durch Emission, geprüft werden kann: Das Absorptionsspektrum des Dampfes besteht aus einer großen Zahl feiner Linien, das der Lösung aus breiten Banden, wobei aber die Banden der Lösung so gelegen und abgeschattigt sind, daß sie ganz als das Resultat starker Verbreiterung und Verwaschung der Linien des Dampfspektrums erscheinen.

3) Hierher gehört die jedem Beobachter von Bogenspektren geläufige Tatsache, daß schwache Metalllinien, welchen an sich (primär) nicht große Homogenität eigen ist — z. B. die Linien der III. Nebenserie des Na im Bogen — durch Vermehrung der Menge des Metalledampfes im Bogen nicht viel besser zum Vorschein kommen, da sie alsdann nur mehr der Verbreiterung und Verwaschung (sekundärer Inhomogenität) verfallen; umgekehrt sieht man sogar primär sehr inhomogene Emissionen — z. B. die H und K der Sonne entsprechenden Ca-Linien im Bogen — als Linien von großer Schärfe dann erscheinen, wenn ihre Zentren nur spurenweise im Bogen vorhanden sind.

wie dies in besonderen Fällen bereits von Gouy gezeigt worden ist.<sup>1)</sup> Dieses Endresultat wird daher immer dann zu erwarten sein, wenn eine reichlich mit Materie erfüllte emittierende Schicht von nicht allzugeringer Dicke auch die Emissionszentren selber in großer Konzentration enthält. Dies trifft in der Tat unter den von uns beobachteten Medien in höchstem Maße zu bei den glühend flüssigen Salzperlen, so daß die daselbst beobachtete Emission kontinuierlichen Grundes, ohne jede Spur von Linien, den angestellten Überlegungen sehr wohl entspricht.

*Feste Metalle.* — 53. Als Anhäufungen von positiv geladenen Metallatomen<sup>2)</sup>, vermischt mit den ihnen fehlenden, freigewordenen, negativen Elementarquanten, erscheinen auch die festen Metalle.<sup>3)</sup> Hiernach und nach unseren vorhergegangenen Resultaten wäre eine gewisse Übereinstimmung zu erwarten zwischen der selektiven Absorption der festen Metalle und der Emission ihrer Dämpfe. Es müßte das feste Metall jedenfalls undurchlässig sein für diejenigen Wellenlängen, welche zu den Nebenserien seines Emissionsspektrums gehören, und zwar wäre, da die Inhomogenitäten, primär und sekundär (51), im festen Metall mindestens so groß zu erwarten sind, wie im geschmolzenen Salz, an Stelle der Nebenserienlinien deren Verbreiterungsergebnis, der kontinuierliche Grund, als Absorptionsgebiet zu erwarten. Durchlässigkeit könnte erst dort beginnen, wo die Nebenserien enden, gegen Violett zu, also hinter den Kanten derselben. Es fehlen indessen bei den Alkalimetallen — den einzigen Metallen, deren Emissionsspektren zurzeit genügend interpretiert sind — die zur Prüfung jener Folgerungen nötigen Absorptionsmessungen<sup>4)</sup> und ebenso

1) M. Gouy, l. c. Seine Versuche betreffen beispielsweise auch den Effekt des Hintereinanderstellens mehrerer Na-haltiger Bunsenflammen, sowie die künstliche Hervorbringung dieses Effektes durch Spiegelung.

2) In bezug auf die große Wahrscheinlichkeit der Einatomigkeit der festen Metalle nach dem Gesetze von Dulong und Petit vgl. F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893.

3) Diese in der letzten Zeit von mehreren Seiten bearbeitete Anschauung hat den besonders bei festen, metallischen Körpern bestehenden Zusammenhang zwischen Wärme- und Elektrizitätsleitungsfähigkeit zur erfahrungsmäßigen Grundlage. Vgl. auch 65—67 und die zugehörigen Fußnoten.

4) Die vorhandenen Absorptionsmessungen beziehen sich auf Au, Pt und dergleichen Elemente mit zurzeit noch zu komplizierten Emissions-

wenig reicht die Kenntnis der an Stelle der Absorption heranzuziehenden selektiven Reflexion, oder der Brechungsexponenten dieser Metalle dazu aus.<sup>1)</sup>

54. Außer den den Nebenserien entsprechenden Eigenschwingungsdauern gehören den positiv geladenen Metallatomen sehr wahrscheinlich auch noch andere Eigenschwingungsdauern zu, wenn dieselben auch in Flammen und Bogen nicht erregbar sind. Solche besondere Eigenschwingungsdauern werden angezeigt durch die zahlreichen, außer allen Serien liegenden Emissionslinien, welche nach Hrn. Schumanns Untersuchungen<sup>2)</sup> wohl alle Elemente, besonders auch der sonst spektral so einfache Wasserstoff, im äußersten Ultraviolett in ihren Funken- oder Glimmlichtspektren<sup>3)</sup> zeigen. Durch Hrn. Eders Arbeiten ist auch bei Na und K im ultravioletten Funkenspektrum eine große Zahl teilweise dichtgedrängter,

spektren. Am ehesten ist es vielleicht gestattet, Ag als meist einwertiges Metall heranzuziehen. Es findet sich bei demselben die Stelle auffallend großer Durchlässigkeit im Ultraviolett in der Tat, wie es dem Obigen entspräche, dicht hinter der Kante seiner bekannten Emissionsserien. Die Stelle der Durchlässigkeit ist von den Herren Hagen und Rubens (Ann. d. Phys. 8. p. 432. 1902) bei  $\lambda = 320$  gemessen; die Serienkante wird von den Herren Kayser und Runge (vgl. die graphische Darstellung im Handb. d. Spektroskopie, Bd. II) auf etwa  $\lambda = 326$  gesetzt.

1) Bei Na-Metall ist der Brechungsexponent meines Wissens auch nur für D-Licht bekannt. Er ist sehr klein (0,0045; P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 160. 1898); dies bedeutet nach Helmholtz' Dispersionstheorie und unserer Auffassung von den Emissionszentren, daß im festen Natrium stets eine sehr merkliche Zahl von Atomen im elektrisch neutralen Zustand sich findet, was allerdings zutreffen kann, da steter Wechsel von Rückgang und Neuausstrahlung der freien Quanten anzunehmen ist.

2) V. Schumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 102. 2. p. 415 u. 625. 1893.

3) Es ist besonders bemerkenswert, daß diese besonderen, den Außerserienlinien entsprechenden Eigenschwingungen der Atome thermisch nicht erregbar sind, denn die Linien fehlen im Flammen- und Bogenspektrum; sie erscheinen nur bei Zuhilfenahme hoher elektrischer Spannung, was anzudeuten scheint, daß Durchquerung der Atome von Quanten das Mittel zur Erregung dieser ihrer Außerserienschwingungen ist. Solche Durchquerungen verlangen zu einiger Häufigkeit ihres Eintretens Quantengeschwindigkeiten über 100 Volt, denn erst über dieser Geschwindigkeit wird der absorbierende Querschnitt merklich kleiner als der gastheoretische Querschnitt des Atoms (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. Tab. XXXVI und XXXVII p. 732 u. 741. 1903).



außer allen Serien liegender Linien aufgefunden worden.<sup>1)</sup> Daß die so sich verratenden, außer den Serien liegenden, meist sehr schnellen, ultravioletten Eigenschwingungsdauern der Metallatome auch in der Absorption der festen Metalle zur Geltung kommen, ist besonders dadurch wahrscheinlich, daß diese Metalle der Hertz-Hallwachsschen lichtelektrischen Wirkung zugänglich sind, welche bekanntlich besondere Absorptionsfähigkeit im Ultraviolett verlangt.<sup>2)</sup> Es entspricht der Lage der Außerserienlinien des Funkenspektrums bei K und Na, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit bei ersterem Metall weiter ins sichtbare Gebiet reicht als bei letzterem<sup>3)</sup>, denn die Außerserienlinien reichen bei K dicht gedrängt bis in Nähe von F, bei Na nur bis in die Nähe von H.<sup>4)</sup>

55. Ebenfalls als mitwirkend sind bei der Absorption in festen Metallen zu erwarten die Eigenschwingungsdauern vorhandener elektrisch neutraler Atome, sowie die mehratomiger Molekularkomplexe.

B) Über die Entstehung der Emissionszentren in Flammen und Bogen.

56. Elektrolytische Dissoziation in Flammen betrachten wir als ausgeschlossen; denn wir haben zwar positiv geladene Träger in denselben gefunden aber nichts von einem negativen, materiellen Ion.<sup>5)</sup> Die freien Metallatome, welche

1) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c. p. 109 (Sitzungsber. d. k. Akad. zu Wien vom 7. Juni 1894).

2) Die bei der lichtelektrischen Wirkung ausgeworfenen Quanten wären dann dieselben, welchen im Atom jene den Außerserienlinien entsprechenden Eigenschwingungsdauern zugehören. Diese Quanten sind nach unserer Auffassung über die Emissionszentren der Serien (44—47) nicht identisch mit den Valenzquanten der Atome; sie scheinen wesentlicher zum inneren Aufbau des Atomes zu gehören, als jene.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 43. p. 225. 1891.

4) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c.

5) l. c. 1902. — Auch bei kalten, elektrisch leitenden Gasen, wo negative materielle Träger sich finden, habe ich in einem Falle ziemlich allgemeiner Art zeigen können (Ann. d. Phys. 12. p. 474 u. uf. 486. 1903), daß diese Träger nicht auf dem Wege elektrolytischer Dissoziation entstehen, sondern daß sie das Resultat der Anlagerung freigewordener (durch sekundäre Kathodenstrahlung aus Atomen entwichener) Quanten an elektrisch neutrale Gasmoleküle sind, wonach es auch erklärlich ist,



durch die Spektren in der alkalisalzhaltigen Flamme oder im elektrischen Bogen als vorhanden angezeigt sind, sehen wir daher als das Resultat chemischer Reduktion des eingeführten Salzes durch den vorhandenen Kohlenstoff oder Wasserstoff an<sup>1)</sup>, wobei Mitwirkung thermischer Dissoziation nicht ausgeschlossen ist.<sup>2)</sup>

daß sie der Definition elektrolytischer Anionen (vgl. die Note über Definitionen in der Einleitung) im allgemeinen nicht genügen. Man findet danach die heute, wie es scheint, ziemlich allgemein beliebte Annahme elektrolytischer Dissoziation in elektrisch leitenden Gasen in Fällen, wo es möglich war, genauer zuzusehen, durchaus nicht bestätigt. Die einzige, mir bekannt gewordene Beobachtung, welche überhaupt in bestimmter Weise zugunsten der Annahme zu sprechen scheint, wird von Hrn. H. A. Wilson mitgeteilt (Brit. Ass. Rep. 1901. p. 547). Er erhitzte Luft, welche mit zersprühten Alkalisalzlösungen versetzt war in einem Platingeräße mit Hilfe von Gasflammen und fand die Intensität des Sättigungsstromes durch diese Luft proportional der eingeführten Grammäquivalentzahl des Salzes. Dieses Resultat kann jedoch ganz ohne elektrolytische Dissoziation, d. i. ohne Spaltung der Salzmoleküle in elektrolytische Ionen eingetreten sein, wenn Wasserstoffgas aus den Heizflammen durch das glühende Platin gedrungen ist und in der untersuchten Luft eine Flamme gebildet hat. Es würden in solcher Flamme durch Reduktion oder thermische Dissoziation der Salzmoleküle elektrisch neutrale Metallatome frei werden, welche dann ihrerseits je ein Quant verlieren. Dieser letztere Vorgang spielt sich nach unserer Auffassung (57) in jeder Salzflamme ab, welche neben der Hauptserie die I. Nebenserie merklich, die II. nicht merklich emittiert (vgl. 43). — Als nachgewiesen kann daher elektrolytische Dissoziation nur gelten in flüssigen und festen Elektrolyten. Es sind dies auch die einzigen Fälle, in welchen quantitativ nach Faradays Gesetz verlaufende Elektrolyse wirklich eintritt, während die Bemühungen, dies auch für die Gase zu zeigen, bisher immer nur vergeblich waren.

1) Die Reduktion dürfte bereits an der Oberfläche des in die Flamme eingeführten, flüssigen Salzes vor sich gehen; vgl. das Verhalten der Salzperlen in den verschiedenen Flammenräumen (7).

2) Bildung freien Metalles durch reine thermische Dissoziation von Alkalidämpfen scheint bisher in keinem Falle nachgewiesen zu sein, wobei allerdings die benutzten Temperaturen immer weit unter den in Flammen molekülweise als vorkommend anzunehmenden Temperaturen geblieben sind. Es sei daher hier, als ganz auf thermische Dissoziation deutend, die Beobachtung erwähnt, daß wasserfreies Kochsalz eine Schwefelkohlenstoffflamme gelb färbt. — Der Zerfall von Sauerstoffsalzen der Alkalien zu Oxyd und Säureanhydrid in der Bunsenflamme ist durch einfache Beobachtungen nachweisbar. Bringt man beispielsweise eine Lithiumboratperle in die Bunsenflamme, so sieht man in der Mitte des von ihr aufsteigenden, breiten roten Dampfstreifens einen schmalen,

57. Daß die so in der Flamme freigewordenen Metallatome abwechselnd in positiv geladenen und wieder in unelektrischen Zustand geraten, durch Abgabe und Wiederaufnahme negativer Elementarquanten, haben wir bereits nach früheren Beobachtungen über die elektrische Wanderung der Metaldämpfe angenommen<sup>1)</sup>, und wir werden es bestätigt finden (61).

58. Danach sind es folgende drei Zustände, welche ein Metallatom in der Flamme im allgemeinen abwechselungsweise durchläuft: 1. der chemisch gebundene Zustand in einem Molekül, z. B. von Chlorid, Oxyd, 2. der freie und elektrisch neutrale Zustand, 3. der freie und positiv geladene Zustand.

59. Daß der chemisch gebundene Zustand im allgemeinen merklich vertreten ist, geht beispielsweise im Falle von NaCl in der Bunsenflamme hervor aus Gouys Resultat, wonach die Verdoppelung der Kochsalzzufuhr die *D*-Helligkeit der Flamme weniger steigert, als einer Verdoppelung der Zahl der *D*-Emissionszentren (in unserer Auffassung der elektrisch neutralen, freien Na-Atome) entspräche.<sup>2)</sup>

grünen Streifen sich abheben. Offenbar haben sich die Produkte der Dissoziation — Lithiumoxyd, bez. daraus reduziertes Li, und Borsäure ( $B_2O_3$ ) — bei der beträchtlichen Verschiedenheit ihrer Molekulargewichte durch Diffusion getrennt, wie auch Metalle verschiedenen Atomgewichtes — beispielsweise Na und Li — in derselben Weise deutlich in der Flamme sich trennen.

1) I. c. 1902. p. 648 u. f. (Über die Voraussetzung, daß es sich überhaupt um Atome handle, nicht um Komplexe von solchen, vgl. die Fußnote in der Einleitung). — Die gleiche Annahme nur zeitweiliger Ladung ist seither auch für die Moleküle bez. Atome der Kanalstrahlen vorgeschlagen worden, und zwar zur Vermeidung der gleichen Widersprüche — Komplexe sehr vieler Atome, oder Bruchteile von Elementarquanten der Elektrizität —, welche sich I. c. zuerst in Flammen fanden. In der Tat scheint der beständige elektrische Zustandswechsel, welchen wir hier für die Metallatome in Flammen annehmen, auch in der Glimmentladung statt zu haben. Unmittelbar sichtbar wird er nach unserer Auffassung in einer von Hrn. Warburg mitgeteilten Beobachtung (Wied. Ann. 40. p. 5. 1890), daß in eine Geisslersche Röhre eingeführtes Na-Metall gelbleuchtende Dämpfe bilde, welche nach der Kathode hin wandern. Das gelbe Leuchten bedeutet in unserer Auffassung elektrisch neutralen Zustand der Na-Atome (41, 42), das Wandern positiv geladenen Zustand derselben Atome.

2) Nämlich im Verhältnis 1 : 1,34 statt 1 : 1,43 (M. Gouy, I. c.), was für den betreffenden Fall allerdings anzeigt, daß nur ein geringer Bruch-

Im Falle von Kupferchlorür, Baryumchlorid in der Bunsenflamme wird das Vorhandensein ganzer Salzmoleküle besonders im kälteren Flammensaum durch die besonderen Emissionen ersichtlich, welche diesen Molekülen im sichtbaren Gebiet zugehören.<sup>1)</sup>

Führt man einer metallhaltigen Flamme steigende Mengen von Chlor zu, so muß der chemisch gebundene Zustand der Metallatome, in Gestalt von Chloridmolekülen, an Häufigkeit zunehmen, denn es wächst die Häufigkeit des Zusammenstreffens freier Metallatome mit Chloratomen. Dem entspricht die Entleuchtung der Alkalisalzflammen und ebenso, nach dem Vorhergehenden, die Nichtentleuchtung einer Kupferflamme durch Salzsäure oder Chloroform.<sup>2)</sup>

teil des eingeführten Natriums im gebundenen Zustand bleibt. — Daß, wie angenommen, die Dämpfe unreduzierten Kochsalzes, sowie unreduzierter Alkalisalze überhaupt, keine sichtbare Emission zeigen, geht aus Hrn. E. Pringsheims Versuchen hervor (Wied. Ann. 45. p. 428. 1892 u. 49. p. 345. 1893).

1) Für den Fall von  $\text{CuCl}$  wohl einwandfrei nachgewiesen von A. Smithell, Phil. Mag. (5) 37. p. 245. 1894.

2) Bei teilweiser Entleuchtung einer Na-Flamme durch Cl bemerkt man, daß in ihrem Spektrum die D-Linie relativ mehr verdunkelt ist, als das Blau des kontinuierlichen Grundes, und ebendieselbe Wirkung, wie Cl, hat nach Gouy (l. c.) auch vermehrte O-Zufuhr zu einer Na-Flamme. Man kann dies dahin deuten, daß es die elektrisch neutralen Na-Atome (41) sind, welche durch Cl oder O in der Flamme chemisch gebunden werden, was damit übereinstimmt, daß die Atome dieser Metalloide ebenfalls elektrisch neutral, nicht als Anionen (56), in der Flamme vorhanden sind.

Die frühere Beobachtung (P. Lenard, l. c. 1902. p. 644 u. f.), daß Cl-Gehalt die elektrische Wanderung von Na-Dampf im Flammenmantel verstärke, läßt auf positive Ladung der NaCl-Moleküle daselbst schließen, d. i. auf Abgabe negativer Quanten aus ihnen. Diese Wirkung, positive Ladung im Flammenmantel anzunehmen, trifft nach den sonst (l. c.) beobachteten Wanderungserscheinungen auch eine Reihe anderer Moleküle sehr verschiedener Art, auch Molekülanhäufungen, z. B. Kohlepartikel (welche auch im elektrischen Bogen bekanntlich nach der negativen Seite hin wandern); sie fehlt aber beispielsweise (fast oder ganz) bei den Borsäuremolekülen (vgl. 60), ist also nicht allgemeine Eigenschaft aller Stoffe. — Daß durch diese Bemerkungen der für alle unsere Entwicklungen wichtige Schluß auf (intermittierende) positive Ladung der freien Alkalimetallatome nicht beeinträchtigt wird, entnehme ich daraus, daß die Wanderung leuchtender Alkalimetalldämpfe nach der

60. Ein Fall, in welchem der chemisch gebundene Zustand fast allein vertreten ist, ist der von Borsäure in der Bunsenflamme. Das grüne Leuchten derselben ist den Borsäuremolekülen zuzuschreiben; Linien des elementaren Bors treten im Spektrum dieses Leuchtens nicht hervor.<sup>1)</sup> Dies ist in Übereinstimmung mit unserer Auffassung; denn nach gewöhnlicher chemischer Erfahrung ist Bor durch Kohlenstoff oder Wasserstoff nicht oder kaum reduzierbar. Auch die äußerst geringfügige elektrische Wanderung des grünen Dampfes (vgl. l. c. 1902 p. 648) stimmt damit, denn sie zeigt an, daß der positiv geladene Zustand — welcher den reduzierten, unelektrischen, zur Vorbedingung hätte — hier nur äußerst wenig vertreten ist.

Enthält die Borsäureperle K, Na, oder Li, so findet man die elektrische Wanderung bedeutend verstärkt, und zwar sind es die grünen Borsäuredämpfe selbst, welche nun verstärkt wandern, nicht etwa die ihnen beigemischten Alkalimetaldämpfe<sup>2)</sup>, wovon man sich überzeugt, wenn man die Metaldämpfe durch geeignete absorbierende Medien dem Auge verdeckt.<sup>3)</sup> Diese Wirkung der genannten Metalle ist in Über-

negativen Seite hin in genügend heißen Teilen der Flamme niemals fehlte, gleichgiltig welches Salz benutzt wurde, und daß sie im besonderen auch in der sehr heißen Wasserstofflampe (l. c. p. 643) und auch im Inneren des elektrischen Bogens zu beobachten war (34—37), wo man gebundenen Zustand der Metallatome schwerlich wird annehmen können.

1) Vgl. J. M. Eder u. E. Valenta, l. c. p. 82 u. 95. (Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien vom 13. April u. 6. Juli 1893).

2) Vgl. die Fußnote über die thermische Dissoziation zu 56.

3) Auch in anderen Fällen zeigt es sich, daß beim gleichzeitigen Vorhandensein mehrerer Stoffe in der Flamme, welche einzeln sehr verschieden schnelle elektrische Wanderung zeigen, ein Ausgleich der Wanderungsgeschwindigkeiten statthat. So wächst z. B. die Neigung des roten Dampfstreifens einer  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Perle in der Bunsenflamme, wenn gleichzeitig das schneller wandernde Na in der Perle vorhanden ist. Es ist dies in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, nach welchen die Na-Dämpfe deshalb schneller wandern als Li-Dämpfe, weil die Na-Atome leichter negative Quanten verlieren als Li-Atome, was aber damit zusammentrifft, daß Na reduzierend wirkt auf Li-Verbindungen. Die Menge des freien Li aus der Perle und damit auch die Menge der positiv geladenen Li-Atome in der Flamme muß daher zunehmen, wenn Na zugegen ist, wie es in Gestalt der vermehrten Wanderungsgeschwindigkeit auch beobachtet wurde. Um diese Wirkung auszuüben, darf die Menge des Na in der Perle nicht verschwindend klein sein im Verhältnis zu der

einstimmung mit der Auffassung, daß die Wanderung freien Boratomen zukomme, denn K, Na, Li, welche durch Reduktion in der Flamme in freien Zustand gesetzt werden, sind ihrerseits als gute Reduktionsmittel der Borsäure bekannt.<sup>1)</sup>

61. Daß der 2. und 3. der oben genannten Zustände, nämlich der elektrisch neutrale und der positiv geladene, in fortwährender Abwechselung dieselben Metallatome betreffen, wie wir angenommen haben (57), wird völlig bestätigt durch die Tatsache, daß die Emissionszentren der Hauptserie und die des kontinuierlichen Grundes in einer Flamme durch elektrische Kräfte räumlich nicht voneinander zu trennen sind. Betrachtet man beispielsweise eine Bunsenflamme mit Na-Perle im elektrischen Felde, so sieht man keinerlei Sonderung von Gelb und Blau<sup>2)</sup> am Rande des Dampfstreifens. Man kann auch abwechselnd durch ein *D*-durchlässiges und durch ein blauviolettdurchlässiges Medium beobachten und sieht dann abwechselnd einen gelben und einen blauen Dampfstreifen — die Emissionszentren der Hauptserie und des kontinuierlichen Grundes — von der Perle aufsteigen, beide aber in genau der gleichen Schiefe gegen die negative Platte hin geneigt.

62. Die Häufigkeit des positiv geladenen Zustandes von Li-Atomen im äußeren Mantel der Bunsenflamme, im Vergleich zu der der anderen Zustände — von welchen der gebundene hier verhältnismäßig selten sein dürfte (vgl. die Note zu 59) —, kann angenähert gegeben werden als das Verhältnis der beobachteten Wanderungsgeschwindigkeit der roten Li-Dämpfe,

des Li. Dem entspricht es, daß bei sehr wenig Na, beispielsweise wenn es nur als geringe Verunreinigung im  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vorhanden ist, die Beeinflussung fehlt. Man sieht dann den roten Li-Dampfstreifen mit nur der schwachen Neigung gegen die negative Seite hin aufsteigen, welche reinen Li-Dämpfen zukommt, während mitten in ihm der matte und schmale Na-Dampfstreifen mit der dem Na zugehörigen stärkeren Neigung sichtbar ist.

1) Ist diese Auffassung richtig, so muß mit der verstärkten Wanderung auch das Auftreten der Linien des elementaren Bors in der Flamme verbunden sein. Da die stärksten dieser Linien im Ultraviolett liegen, steht die Beobachtung noch aus.

2) Gelb der Hauptserie, Blau dem kontinuierlichen Grunde entsprechend. Vgl. 20.

0,08  $\frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  (l. c. 1902, p. 647), zu der für Träger von Atomgröße und ein Elementarquantum Ladung in Stickstoff von 2000° C. berechneten Geschwindigkeit, 2,3  $\frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ , also zu etwa  $\frac{1}{30}$ . D. h.:  $\frac{1}{30}$  der Zeit seines Verweilens im Flammenmantel fehlt dem Li-Atom ein negatives Elementarquantum und es emittiert dementsprechend die I. Nebenserie bez. den kontinuierlichen Grund; die übrigen  $\frac{29}{30}$  der Zeit ist es elektrisch neutral und emittiert die Hauptserie, bez. findet sich in elektrisch neutralem, chemisch gebundenem Zustand ohne sichtbare Emission. Oder auch:  $\frac{1}{30}$  der Zahl der gleichzeitig im Mantel der Bunsenflamme vorhandenen Li-Atome ist positiv geladen, der Rest neutral.

Bei den schneller wandernd gefundenen Metallen Na, K, Rb (vgl. l. c. 1902, p. 648), ist jener Bruchteil größer (vgl. 47).

*Emissivität; Nähewirkung.* — 63. Es bleibt noch der Übergang der Metallatome aus dem elektrisch neutralen in den positiv geladenen Zustand näher zu betrachten, ein Vorgang, welcher nach unserer Auffassung (57) stets von neuem an denselben Metallatomen im Flammenmantel sich wieder abspielt, wenn er rückgängig geworden ist, wenn nämlich die positive Ladung des Atoms durch Aufnahme von Elementarquanten aus der Umgebung neutralisiert worden ist.

64. Um diesen Vorgang, welcher nicht nur in Flammen und Bogen eine Rolle spielt (65), im folgenden kurz bezeichnen zu können, nenne ich ein Atom oder auch ein Molekül, welches aus Anlaß äußerer Einwirkung irgendwelcher Art freie negative Elementarquanten von sich gibt, emissiv.<sup>2)</sup>

65. Bekannte und zu einiger Befriedigung untersuchte Fälle von Emissivität sind die sekundäre Kathodenstrahlung, d. i. Emissivität von Atomen infolge ihres Durchquertwerdens

1) Vgl. l. c. 1902 p. 648. Es ist hier gesetzt ein Elementarquantum  $e = 3,3 \cdot 10^{-10}$  C.G.S. statisch und der Atomdurchmesser  $s = 0,88 \cdot 10^{-6}$  mm.

2) Die Emissivität ist danach keine dauernde Eigenschaft des Atoms; sie besteht nur so lange, als jene äußere Einwirkung besteht. Im Gegensatz dazu steht die Radioaktivität, wenn man die Anwendung dieser Bezeichnung einschränkt auf Fälle, in welchen man Anlaß hat, anzunehmen, daß die Emission der Quanten ohne äußere Beeinflussung des Atoms stattfindet, wie beispielsweise bei den Atomen des Radiums.

von Kathodenstrahlquanten<sup>1)</sup>, und die lichtelektrische Wirkung, d. i. Emissivität von Atomen infolge innerer Erschütterung durch Lichtwellen.<sup>2)</sup>

Der Fall der Metallatome in Flammen hat mit dem zweitgenannten dieser Fälle insofern Analogie, als in Flammen, sowie in heißen Gasen überhaupt, innere Erschütterung der Atome bei deren Zusammenstößen infolge der Wärmebewegung angenommen werden kann.<sup>3)</sup>

66. Es ist aber hier auch eine andere Auffassung möglich, welche durch das Verhalten der Metallatome im festen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 474 u. ff. 1903; 15. p. 485. 1904.

2) P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 108. IIa. p. 1649. 1899; Ann. d. Phys. 8. p. 169 u. f. 1902. Daß auch die Volumenwirkung des ultravioletten Lichtes auf Gase in gleicher Weise aufgefasst werden kann, habe ich bereits bei früherer Gelegenheit merkt (Ann. d. Phys. 15. p. 486. 1904).

3) Die Annahme, daß molekulare (Wärme-) Bewegung übergehen könne in dynamische Bewegung (Bewegung des Atominneren) gewisser Art, und umgekehrt, erscheint durch mancherlei Erfahrung gegeben. Man bedarf ihrer z. B., um das Leuchten heißer Körper — die Temperaturstrahlung — verstehen zu können. Sie scheint außerdem erforderlich zu sein, wenn man die neuere Auffassung über metallische Elektrizitätsleitung und Wärmeleitung (53) außer Widerspruch halten will mit der an Kathodenstrahlen gesammelten Erfahrung. Der zwischen Elektrizitäts- und Wärmeleitungsfähigkeit erfahrungsmäßig bestehende Zusammenhang fordert nämlich in jener Auffassung die Annahme, daß die mittlere Geschwindigkeit der freien Quanten im Inneren eines Metalles mit steigender Temperatur steige. Da nun — wie nach den Absorptionsbeobachtungen bei Kathodenstrahlen nicht zu bezweifeln ist (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903) — diese Quanten fortwährend von Atomen absorbiert und wieder neu emittiert werden, muß die Geschwindigkeit dieser Neuemission mit steigender Temperatur steigend angenommen werden (vgl. aber auch 66, 67). Die gewöhnliche Auffassung ist allerdings eine andere: Man nimmt Zusammenstöße der freien Quanten mit den Atomen an und behandelt diese gaskinetisch. Daß dies nach den Absorptionsbeobachtungen an Kathodenstrahlen — bei welchen eben die Wirkung solcher Zusammenstöße zum Studium kommt — nicht zutreffend erscheine, habe ich bereits früher bemerkt (P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 440 Fußnote 8, 1903). Als für die gaskinetische Auffassung sprechend, und zwar quantitativ, findet man in neueren Experimentaluntersuchungen die Behauptung, daß genügend heiße Körper Kathodenstrahlen ins Vakuum emittieren. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß diese Behauptung noch des Beweises durch Versuche harret, welche im äußersten Vakuum auszuführen wären.



Aggregatzustand nahegelegt wird, wo dieselben ebenfalls emissiv erscheinen, indem nach der früher (53) bereits berührten Auffassung über die Elektrizitätsleitung in Metallen stets freie Elementarquanten in ihnen vorhanden sind, also auch von ihren Atomen immer wieder von neuem abgegeben werden müssen, wenn Rückgang stattgefunden hat. Es kann nun bei festen Metallen die Emissivität nicht als Erschütterungswirkung durch die Wärmebewegung aufgefaßt werden, denn sie erscheint bei höherer Temperatur nicht vermehrt, sondern nur vermindert: die elektrische Leitfähigkeit der Metalle nimmt ab mit steigender Temperatur. Diese Leitfähigkeit, und danach geurteilt die Emissivität, erscheint in erster Annäherung durch den gegenseitigen Abstand der Atome im Metall bedingt; denn sowohl Kälte als Druck vermehren die Leitfähigkeit der Metalle, und zwar ist in beiden Fällen in erster Annäherung die eintretende Volumverminderung maßgebend für die Wirkung, so daß gleiche Volumverminderung, ob durch Kälte oder durch Druck bewirkt, nahe gleichen Zuwachs der Leitfähigkeit zur Folge hat.<sup>1)</sup> Hiernach erscheint die Emissivität der Metallatome im festen Aggregatzustand durch ihren gegenseitigen Abstand bedingt: als Nähewirkung, wie wir kurz sagen werden.<sup>2)</sup>

67. Wir definieren dabei Nähewirkung als die bei großer gegenseitiger Nähe zweier Atome stattfindende Wirkung des Ineinandergreifens der elektrischen Felder der beiden Atome. Daß die elektrischen Felder der Atome zum Teil außerordentliche Intensitäten aufweisen, haben ihre Wirkungen auf langsame Kathodenstrahlen deutlich gezeigt.<sup>3)</sup> Es kann als solche Nähe-

1) Vgl. die Messungen von S. Lussana, *Nuovo Cimento* (4) 10. Agosto 1899, woselbst auch die früheren Untersuchungen von O. Chwolson, C. Barus Berücksichtigung finden.

2) Daß in tiefsten Temperaturen (flüssiger Wasserstoff) die Leitfähigkeit nicht ins Unbegrenzte wächst, sondern einem Grenzwert zustreben scheint, würde in unserer Auffassung der Tatsache entsprechen, daß auch die Dichte des Metalles einem Grenzwert zustreben muß. — Die hier geäußerte Anschauung über den Temperatureinfluß auf die Leitfähigkeit weicht von der sonst durchgeführten ab, welche jedoch zu einem völlig befriedigenden Anschluß an die Erfahrung auch noch nicht geführt hat.

3) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 12. p. 115, 117. 1903. Elektrisch geladene Atome oder Moleküle — positive oder negative Träger —



wirkung Entreibung und bleibender Austritt von Elementarquanten aus einem der Atome stattfinden — das ist Emissivität durch Nähewirkung<sup>1)</sup> —, wobei die Anfangsgeschwindigkeit des Austrittes Funktion des Abstandes der Atome sein kann.<sup>2)</sup>

68. Daß die Emissivität der Metallatome auch in Flammen und im Bogen Nähewirkung sei, ist deshalb nicht unwahrscheinlich, weil angenommen werden kann, daß Gasmoleküle bei ihren Zusammenstößen infolge der Wärmebewegung um so größere Nähe erreichen, je größer ihre Geschwindigkeiten sind, d. h. je heißer das Gas ist.<sup>3)</sup>

69. In beiden Fällen, als Nähewirkung und auch als Erschütterungswirkung betrachtet, ist die Emissivität der Metallatome in Flammen nach dem Vorhergehenden (65—68) abhängig zu erwarten von der Geschwindigkeit und von der Art der aufeinanderwirkenden Atome, d. i. von der Temperatur und von der chemischen Beschaffenheit der Flammengase. Hiermit ist die Erfahrung auch in Übereinstimmung:

70. Die chemische Beschaffenheit der Gase ist in jeder Flamme, wo mit der umgebenden Luft chemisch sich umsetzende Gase in dieselbe ausströmen und dabei durch Diffusion mit ihr sich mischen — was auch für die Flammen des elektrischen Bogens zutrifft —, schichtenweise verschieden. Ebenso fanden wir aber auch die Lichtemission und also, nach den gewonnenen Vorstellungen über die Emissions-

müssen im allgemeinen ausgedehntere äußere Kraftfelder haben, als elektrisch neutrale Atome oder Moleküle; es ist daher auch zu erwarten, daß sie besonders starker Nähewirkung fähig seien. Die Erfahrung entspricht dem. Es kann beispielsweise der Austritt von Kathodenstrahlen aus der Kathode einer Entladungsröhre, welcher unzweifelhaft Wechselwirkung des Gasrestes und des Kathodenmetalles ist, als Emissivität der Metallatome der Kathode durch Nähewirkung der aus dem Gas herangezogenen positiven Träger aufgefaßt werden.

1) Auch alle chemische Wirkung, d. i. Umgruppierung der Atome zu neuen Molekülen, ist Nähewirkung in unserem Sinne.

2) Die hier zugrunde liegenden Vorstellungen über die Struktur der Atome betreffend vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 735 u. ff. 1903.

3) Diese Annahme kann sich in gewissem Sinne auf die durch Reibungsmessungen in Gasen gefundene Tatsache stützen, daß die Querschnittsumme der Moleküle mit steigender Temperatur des Gases stark abnimmt.

zentren, auch die Emissivität schichtenweise verschieden nach den einzelnen Flammenräumen, bez. Mänteln.

71. Was die Temperatur anlangt, so trifft deren schichtenweise Verschiedenheit in der Bunsenflamme augenscheinlich ebenfalls zu<sup>1)</sup>, und zwar ganz in der zu erwartenden Weise. Im Saume der Flamme, dem unzweifelhaft kältesten ihrer überhaupt leuchtenden Teile, fehlt die Emissivität, denn wir fanden dort nur die Hauptserie (32), also nur elektrisch neutrale Metallatome. Im heißesten Teil dagegen, dem äußeren Mantel, fanden wir die stärkste Emission der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes, entsprechend stärkster Emissivität der Metallatome.

Dem entspricht es auch völlig, daß die relativ kalte Alkoholf Flamme keine Nebenserien (33), also keine Emissivität, die besonders heiße Knallgasflamme besonders vergrößerte Intensität der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes (19), also verstärkte Emissivität der Metallatome in ihr zeigte.

72. Von der Temperaturverteilung im elektrischen Bogen schien für die vorliegende Frage genügende Kenntnis nicht vorhanden zu sein. Versuche, welche ich deshalb angestellt habe, zeigten jedoch, daß die Temperaturverteilung im Bogen ebenso an die Gestalt seiner Flammen gebunden ist, wie die Lichtemission, was nicht vorauszusehen war. Läßt man beispielsweise die Bogenflammen durch geeignete Annäherung eines Magneten plötzlich zur Seite herausfahren gegen ein dort aufgestelltes, nicht zu dickes Stück Zinkblech, so schmelzen sie Löcher in das Blech, wie es die Stichflamme eines Lötrohres tun würde, so daß die Löcher Querschnitte der gleichzeitig durch dunkle Gläser zu beobachtenden Bogenflammen darstellen. Dies zeigt an, daß die von uns früher unterschiedenen, einander umgebenden Mäntel der Bogenflammen, welche Räume gleicher Lichtemission waren (l. c. 1903), auch

1) Der Zusammenhang zwischen Lichtemission und Temperatur in der Bunsenflamme ist bereits von Hrn. De Wetteville hervorgehoben worden (l. c.); treffen jedoch die eigenen, von den unsrigen abweichenden Angaben dieses Autors über die Emission des Flammeninneren (vgl. die Fußnoten zu 26) zu, so bliebe noch ein Widerspruch bestehen, denn das Flammeninnere, besonders der blaue Konus, ist schwerlich heißer, als der äußere Flammenmantel.

Räume ganz oder doch nahe gleicher Temperatur sind. Durch Einführen verschieden schwer schmelzbarer Körper in die Bogenflammen überzeugt man sich weiter davon, daß die Temperatur vom Saum gegen das Innere derselben stetig zunimmt und daß die heißeste Stelle der Flamme ihr Ansatzpunkt an der Kohle ist.<sup>1)</sup> Hiernach wird also auch im Bogen die Hauptserie vom kältesten Teile emittiert und die Nebenserien der Reihe nach von heißeren und heißeren Teilen, so daß die höchste Nebenserie zur höchsten Temperatur gehört.<sup>2)</sup> In bezug auf die Emissivität zeigt sich danach auch hier die Erwartung bestätigt, daß sie mit steigender Temperatur steige, denn nach der gewonnenen Auffassung über die Emissionszentren der Serien ist das Vorhergehende dahin zu interpretieren, daß die Anzahl der von einem Metallatom durchschnittlich verlorenen Quanten wachse von Null im Saume bis zu mindestens 3 bez. 4 (vgl. 43) am Ansatzpunkte der Bogenflamme.

Kiel, den 16. Februar 1905.

1) Nach dieser Temperaturverteilung ist als besondere Wärmequelle jeder der beiden Bogenflammen ihr Ansatzpunkt an der Kohle zu betrachten, von welchem aus mit dem abströmenden, vergasten Kohlenstoff die Wärme in der Flamme sich zu verbreiten scheint. Die Ansatzpunkte werden ihrerseits offenbar durch den elektrischen Strom geheizt; sie sind auch die engsten Stellen der Strombahn und müssen daher nach dem Jouleschen Gesetze die meiste Wärme empfangen.

2) Die von mir vorgeschlagene (l. c. 1903. p. 643), im vorliegenden ausschließlich benutzte (43), ursprünglich auf die im Objektivspektroskop zu beobachtenden Flammengrößen bezogene Benennung bez. Numerierung der Spektralserien erhält hierdurch eine weitergehende Bedeutung.

(Eingegangen 13. April 1905.)

**2. Über elektromotorische Kräfte und die  
reversibelen Wärmetönungen des elektrischen  
Stromkreises;  
von Arthur Szarvassi.**

(Brünner Habilitationsschrift.)

Außer der irreversibelen Jouleschen Wärme, die dem Quadrate der Stromstärke proportional ist, erscheinen in einem Stromkreise auch noch Wärmetönungen, die durch die erste Potenz der Stromstärke bestimmt sind und daher bei Stromumkehr ihr Zeichen ändern. Von dieser Art ist der Peltiereffekt an der Berührungsstelle zweier Metalle, die analoge Wärmeerscheinung an der Grenzfläche eines Metalles und eines Elektrolyten, der Thomsons Effekt im Temperaturgefälle eines Leiters etc. Diese Wärmetönungen stehen zweifellos ebenso wie der Jouleeffekt in Beziehung zu der elektrischen Arbeitsleistung der Kette, und diese Beziehung wird, wofern jene als umkehrbare Erscheinungen aufzufassen sind, durch die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie vollkommen bestimmt. So liefert die Summe dieser umkehrbaren Wärmetönungen in einer galvanischen Kette die sogenannte sekundäre Wärme des Elementes, die durch Helmholtz in Zusammenhang mit dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft gebracht wurde. Nun finden die genannten Wärmevorgänge gerade an jenen Stellen des Stromleiters statt, wo irgend eine Eigenschaft des letzteren ein Gefälle aufweist, und wo auch die einzelnen elektromotorischen Kräfte ihren Sitz haben, aus denen sich die gesamte elektromotorische Kraft der Kette zusammensetzt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß zwischen diesen elektromotorischen Kräften und jenen Wärmetönungen ein einfacher Zusammenhang besteht. Auch dieser ist für einzelne Fälle Gegenstand von Untersuchungen gewesen; so gehören hierher jene über den Zusammenhang zwischen Kontaktpotentialdifferenz und Peltiereffekt.

Die folgende Untersuchung verfolgt diese Frage vom Standpunkte der Thermodynamik zunächst für Thermoelemente und gelangt hier zu Resultaten, welche von der bisherigen Auffassung der thermoelektrischen Erscheinungen wesentlich abweichen. Im Anschlusse hieran werden die elektromotorischen Kräfte an der Berührungsstelle zweier Metalle behandelt, wobei sich zeigt, daß die Annahme solcher Kräfte in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie steht. Die Übertragung dieser Untersuchungen auf elektrolytische Leiter gestattet die von Hrn. Nernst<sup>1)</sup> gefundenen elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsgefällen in verdünnten Lösungen ohne spezielle Hypothesen zu berechnen.

### I. Das metallische Thermoelement.

Die erste Theorie der Thermoelektrizität ist von W. Thomson<sup>2)</sup> gegeben worden. Er stellt zwei Gleichungen auf, welche den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes und den von der Stromrichtung abhängigen Wärmetönungen, dem Peltier- und Thomsons effekte, geben. Die Untersuchung ist auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik gegründet, aber die Art, wie die Resultate gewonnen werden, ist durchaus nicht klar zu ersehen. Ich gebe zunächst eine Ableitung dieser Gleichungen.

Die Untersuchung des Thermoelementes muß ebenso wie jene des galvanischen von den Änderungen ausgehen, welche das Element bei Stromdurchgang erfährt. Die elektrische Strömung bewirkt im Elemente gewisse Änderungen der Eigenschaften desselben, also der Variabelen, welche den Zustand des Elementes charakterisieren, und damit auch gewisser Funktionen dieser Zustandsvariabelen, nämlich der Energie und der Entropie. Erst die Kenntnis der Änderungen, welche diese zwei Funktionen bei Stromdurchgang erfahren, gestattet die Anwendung der Sätze der Thermodynamik. Der erste Hauptsatz definiert die innere Energie  $U$  eines Körpers als eine Funktion der Zustandsveränderlichen desselben, deren Vermehrung durch die dem Körper aus der Umgebung zugeführte Wärme und

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 129. 1890.

2) W. Thomson, Mathem. and physical papers 1. p. 232.

die von außen aufgewendete Arbeit bestimmt ist. Er wird also dargestellt durch die Gleichung

$$(1) \quad q = dU + a,$$

in der  $q$  die dem Körper zugeführte Wärme — hier wie im folgenden in Arbeitsmaß gemessen — und  $a$  die vom Körper nach außen geleistete Arbeit darstellt. Wir nehmen nun an, eine Kette leiste elektrische Arbeit, indem wir sie z. B. einen Elektromotor treiben lassen. Hierbei kann in bekannter Weise die induzierte elektromotorische Kraft so groß gemacht werden, daß sie der elektromotorischen Kraft der Kette beinahe die Wage hält; die Stromstärke wird dadurch unendlich klein, und die Joulesche Wärme, welche dem Quadrate der Stromstärke proportional ist, verschwindet neben jenen Wirkungen, die durch die erste Potenz derselben bestimmt sind. Nach Gleichung (1) hängt dann die dem Elemente zuzuführende, von der Stromrichtung abhängige Wärme noch ab von der Änderung, welche die innere Energie des Elementes bei Stromdurchgang erfährt.

*Wir nehmen nun an, daß der Zustand eines metallischen Thermoelementes bei Stromdurchgang ganz unverändert bleibt. Alle Zustandsvariablen behalten ihren Wert, und damit auch die Funktionen derselben, so die innere Energie; es ist also  $dU = 0$ . Die Folge ist, daß die ganze elektrische Arbeit von zugeführter Wärme bestritten wird. In diesem Punkte verhält sich also das Thermoelement wie ein ideales Gas oder wie ein mit verdünnter Lösung beschicktes Konzentrationselement, dessen innere Energie sich ebenfalls bei Stromdurchgang nicht ändert. Die zuzuführende, der ersten Potenz der Stromstärke proportionale Wärmemenge verteilt sich nun auf den Peltier- und den Thomseffekt. Nennt man die der wärmeren Lötstelle von der absoluten Temperatur  $T_1$ , pro Strom- und Zeiteinheit zuzuführende Wärmemenge  $\Pi_1$ , die an der kälteren Lötstelle (Temperatur  $T_2$ ) entwickelte Wärmemenge  $\Pi_2$ , bezeichnet man ferner ebenso den Thomseffekt bei einer Temperaturdifferenz von  $1^\circ$  in den beiden Metallen mit  $\sigma_1$  und  $-\sigma_2$ , so erhält man für die Einheit der Stromstärke und der Zeit die elektrische Arbeit*

$$E = \Pi_1 - \Pi_2 + \int_{T_2}^{T_1} (\sigma_1 - \sigma_2) dT,$$

oder

$$(2) \quad E = \int_{T_2}^{T_1} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) dT,$$

wo  $E$  die elektromotorische Kraft des Thermoelements bedeutet. Wie man sieht, hängt die Richtigkeit dieser Gleichung durchaus an der Annahme, daß die innere Energie des Thermoelements konstant bleibt; sie ist daher für ein elektrolytisches Thermoelement im allgemeinen sicher nicht garantiert.

Ehe wir an die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die thermoelektrischen Erscheinungen schreiten, müssen wir noch einen Punkt klarstellen. Die Gleichung (1) hat zwei verschiedene Bedeutungen. Sie dient einerseits zur Definition der inneren Energie, andererseits zu einer Erweiterung des Begriffes der Wärmemenge. In einem Falle bezieht sich die rechte Seite der Gleichung auf einen Körper  $A$ , die linke auf einen anderen mit  $A$  in Berührung befindlichen  $B$ ; man beobachtet, daß mit einer Abkühlung in  $B$  gewisse Vorgänge in  $A$  Hand in Hand gehen. Die Gleichung (1) lehrt eine Funktion  $U$  der Variablen von  $A$  kennen, deren Vermehrung zusammen mit der etwa geleisteten Arbeit der in  $B$  verschwundenen Wärmemenge äquivalent ist. Im anderen Falle beziehen sich beide Seiten der Gleichung auf denselben Körper; man benützt die vorhin gemachten Erfahrungen und definiert als Wärmemenge alle Wirkungen, die der gewöhnlichen Blackschen Wärme äquivalent sind. Die Gleichung wird zu einer Definitionsgleichung der Wärmemenge. Die Größe  $q$  der beiden Hauptsätze der Thermodynamik bezieht sich auf diese erweiterte Definition der Wärmemenge.

Der zweite Hauptsatz geht ebenso wie der erste, von der Definition einer bestimmten Funktion der Zustandsvariablen eines Körpers, der Entropie  $S$ , aus. Die Fundierung des zweiten Hauptsatzes auf diesen Begriff ist, soweit mir bekannt, der einzige Weg zu einer präzisen Formulierung dieses Satzes, und ist von Hrn. Planck<sup>1)</sup> durchgeführt worden. Die Entropie

1) M. Planck, Thermodynamik 1. Aufl. p. 80 ff.

eines Körpers wird definiert als eine bestimmte Funktion der Zustandsveränderlichen von der Art, daß

$$(3) \quad dS = \frac{dU + p dv}{T},$$

wo  $T$  die absolute Temperatur,  $v$  eine andere unabhängige Veränderliche und  $p$  eine abhängige Variable bedeutet mit der Beschränkung, daß  $p dv$  die reversibel geleistete Arbeit darstellt. Helmholtz hat die Thermodynamik erweitert für den Fall, daß  $n$  unabhängige Veränderliche  $v_1, v_2 \dots v_n$  und ebenso viele abhängige  $p_1, p_2 \dots p_n$  vorhanden sind, so daß die bei alleiniger Änderung einer Variablen  $v_\lambda$  reversibel geleistete Arbeit durch  $p_\lambda dv_\lambda$  gegeben ist.<sup>1)</sup> In diesem Falle wäre die Definitionsgleichung von  $S$

$$dS = \frac{dU + \sum_{\lambda=1}^n p_\lambda dv_\lambda}{T}.$$

Die Gleichung (3) stellt nicht nur eine Definition von  $S$ , sondern auch den physikalischen Satz dar, daß die rechte Seite der Gleichung stets ein vollständiges Differential sein muß. In dem Falle, daß die Arbeit  $a$ , die ein Körper leistet, durch  $p dv$  dargestellt ist, folgt aus Gleichung (1)

$$(3a) \quad dS = \frac{q}{T}.$$

In diesem und nur in diesem Falle ist die Vermehrung der Entropie eines Körpers durch die in der Umgebung verschwundene Wärmemenge vollkommen bestimmt; hierbei ist unter  $q$  die durch den ersten Hauptsatz ermöglichte, oben angedeutete, erweiterte Fassung des Begriffes „Wärmemenge“ zu verstehen.

Aus Gleichung (3a) folgt ohne weiteres die Tatsache der Erhaltung der Entropie bei reversiblen Prozessen. Denn sind  $S_1, T_1$  Entropie und Temperatur eines Körpers  $A$ ,  $S_2, T_2$  dieselben Größen für einen Körper  $B$ , der mit  $A$  in Wärme-(Energie-)Austausch steht, also die „Umgebung“ von  $A$  darstellt, so ist

$$dS_1 = \frac{q_1}{T_1},$$

1) Vgl. z. B. Die Thermodynamik chemischer Vorgänge, Ostwalds Klassiker 124.



wo  $q_1$  die im Körper  $B$  verschwundene Wärme-(Energie-)Menge bedeutet. Ebenso ist

$$dS_2 = \frac{q_2}{T_2},$$

wenn  $q_2$  die im Körper  $A$  verschwundene Wärmemenge ist. Nach dem ersten Hauptsatze ist aber

$$q_1 = -q_2;$$

ist also auch

$$T_1 = T_2,$$

so ist

$$dS_1 + dS_2 = 0.$$

In der Tat ist dieser Prozeß vollkommen umkehrbar. Für jeden irreversiblen Prozeß muß bekanntlich die Gesamtentropie aller beteiligten Körper steigen.

Hr. Planck hat ein Beispiel eines Prozesses gegeben, wo die Gleichung (3a) nicht angewendet werden darf<sup>1)</sup>; es ist das Beispiel eines sich arbeitslos ausdehnenden Gases, in dem also  $p dv$  von Null verschieden,  $a$  aber Null ist. *Das metallische Thermoelement stellt aber den merkwürdigen Fall dar, in dem aus dem entgegengesetzten Grunde die Gleichung (3a) ihre Gültigkeit verliert.* Wie oben angenommen, soll nämlich das Element bei Stromdurchgang ganz unverändert bleiben; alle Zustandsvariablen behalten ihren Wert, daher auch die Entropie, welche eine gewisse Funktion dieser Veränderlichen ist:

$$dS = 0.$$

Trotzdem nimmt das Thermoelement Wärme aus der Umgebung auf, was einen Widerspruch gegen Gleichung (3a) bedeutet. Die Ungültigkeit dieser Gleichung kommt in diesem Falle daher, daß zwar das Thermoelement in reversibeler Weise Arbeit leistet, also  $a$  von Null verschieden ist, daß aber die entsprechende Größe  $p dv$  Null ist, weil kein Parameter  $v$  seinen Wert ändert. Man könnte zwar einwenden, daß  $a$  in der Form dargestellt werden kann

$$a = E d\epsilon,$$

wo  $E$  die elektromotorische Kraft des Elementes,  $d\epsilon$  die in einer gewissen Zeit hindurchgeströmte Elektrizitätsmenge dar-

1) M. Planck, l. c. p. 83.

stellt. Allein es wäre ganz unrichtig,  $\varepsilon$  als einen Parameter anzunehmen und  $Ed\varepsilon = p dv$  zu setzen. Die Größen  $v$  und die Temperatur  $T$  sollen Zustandsvariablen sein, d. h. Veränderliche, deren Wert in jedem Augenblick den Zustand des Systems vollkommen bestimmt, also verallgemeinerte Koordinaten. Hat man nun ein geschlossenes Thermoelement, das einen Motor treibt und zwar beispielsweise so, wie oben beschrieben, daß die induzierte elektromotorische Kraft sehr wenig unter derjenigen des Elementes gehalten wird, so leistet das Element Arbeit, ohne daß aber sein Zustand sich im geringsten ändert. Auch das elektromagnetische Feld ist quasi-stationär, es pendelt nur ganz wenig um einen konstanten Wert. Man hat also gar kein Mittel,  $d\varepsilon$  anzugeben, als eben durch Messung der geleisteten Arbeit oder ein analoges, während doch umgekehrt  $\varepsilon$  als Koordinate den Zustand des Elementes bestimmen sollte, so daß man aus seiner Änderung die Arbeitsleistung erhält. Man darf also durchaus nicht  $\varepsilon$  als Zustandsvariable im Sinne der Thermodynamik wählen.

Wir können demnach für das Thermoelement die Gleichung (3a) nicht ansetzen; wohl aber können wir dies für die Umgebung des Elementes, also die Wärmebehälter, tun, welche die Temperatur des Elementes konstant erhalten. Denn für diese können wir immer Körper wählen, welche Wärme nur unter Arbeitsleistung aufnehmen oder abgeben, und zwar so, daß nach Gleichung (3a) deren Entropievermehrung durch die im Thermoelement verschwundene Wärmemenge bestimmt ist. Da nun nach dem zweiten Hauptsatze die Gesamtentropie aller am Prozeß beteiligten Körper nie abnehmen kann, die des Thermoelementes aber gemäß Voraussetzung konstant bleibt, so muß für die Entropie der Wärmebehälter die Gleichung gelten

$$dS \equiv 0.$$

Nun geht im Thermoelement zweifellos ein irreversibler Prozeß, die Wärmeleitung, vor sich, und es ist die Frage, ob diese Erscheinung die durch den Peltier- und Thomsoneffekt verursachten Wärmetönungen einfach überdeckt, so daß die thermoelektrischen Erscheinungen für sich als reversibel zu gelten haben, oder ob diese mit der Wärmeleitung in innerem Zusammenhang stehen, so daß die letztere bei unserer Unter-

suchung mit berücksichtigt werden muß. Thomson hat die erste Voraussetzung gemacht; in diesem Falle schließt sich die Behandlung des Thermoelementes jener eines Konzentrations-elementes an, wo man auch die Erscheinung der Diffusion von der Betrachtung ausschließt. Den anderen, allgemeineren Fall hat insbesondere Hr. Boltzmann einer Untersuchung unterzogen.<sup>1)</sup> Wir wollen zunächst den ersten Fall betrachten.

Da also die Bedingung der Umkehrbarkeit vorausgesetzt wird, gilt für die Wärmebehälter

$$dS = \sum \frac{q}{T} = 0,$$

wo  $q$  die im Thermoelement bei der Temperatur  $T$  verschwundene Wärmemenge bedeutet. Hieraus folgt:

$$\frac{H_1}{T_1} - \frac{H_2}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} dT = 0,$$

oder

$$\int_{T_2}^{T_1} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} \right] dT = 0,$$

oder da diese Beziehung für alle möglichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  statthaben soll,

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0.$$

Wie aus der Ableitung ersichtlich, ist diese Gleichung nur richtig, wenn erstens die Annahme der Reversibilität der thermoelektrischen Erscheinungen, zweitens die Annahme der Konstanz der Entropie des Thermoelementes erlaubt ist. Hieraus folgt, daß Gleichung (4) ihre Geltung verlieren kann, auch wenn die thermoelektrischen Phänomene umkehrbar sind, sobald nur die Entropie des Thermoelementes bei Stromdurchgang sich ändert, wie dies z. B. bei elektrolytischen Thermoelementen im allgemeinen sicher eintritt.

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 96. p. 1258. 1887.

Die Gleichungen (2) und (4) sind dieselben, zu denen auch Thomson gelangt ist. Durch Elimination von  $\sigma_1 - \sigma_2$  aus denselben erhält man die Gleichung

$$(5) \quad E = \int_{T_2}^{T_1} \frac{H}{T} dT.$$

Betrachtet man hier die Temperatur  $T_1$  der wärmeren Lötstelle als variabel, während man die der kälteren Lötstelle  $T_2$  festhält, so erhält man durch Differentiation nach  $T_1$  und Weglassung des Index 1

$$(6) \quad H = T \frac{dE}{dT}.$$

Diese Gleichung ist eine Konsequenz der Gleichungen (2) und (4). Die Gültigkeit dieser letzteren involviert daher die von (6); wohl aber könnte Gleichung (6) bestehen, ohne daß (2) und (4) zu gelten brauchten.

Wir wollen nun die gemachten Aussagen an der Erfahrung prüfen. Zu diesem Zwecke muß für eine bestimmte Metallkombination die elektromotorische Kraft  $E$  und der Peltier-effekt  $H$ , ferner für jedes einzelne der beiden Metalle der Thomseffekt  $\sigma$  als Funktion der Temperatur gemessen sein. Womöglich sollten die Messungen aller drei Größen an denselben Metallstücken vorgenommen sein, da bekanntlich schon ganz geringfügige Änderungen der Struktur der Metalle mit Änderungen ihres thermoelektrischen Verhaltens verknüpft sind. Nun liegen ziemlich zahlreiche Versuche über die Größe der elektromotorischen Kraft, wenige dagegen über den Peltier- und Thomseffekt vor.

Die wertvollsten Messungen sind die von Battelli.<sup>1)</sup> Derselbe findet, daß für eine Anzahl von Metallen der Thomson-effekt sich darstellen läßt durch die Formel

$$(7) \quad \sigma = aT;$$

1) A. Battelli, Atti della R. Acc. di Torino 22. p. 48 und 369; Atti della R. Acc. dei Lincei (4) 3. (1. Sem.), p. 212; (2. Sem.) p. 6, 37 und 105; Physikal. Revue von Graetz 2. p. 546 u. 713. 1892.

ferner ist der Peltiereffekt und die elektromotorische Kraft gewisser Metallkombinationen gegeben durch die Gleichungen

$$(8) \quad \Pi = \frac{A}{J} (T_0 - T) T,$$

$$(9) \quad E = A' (T_1 - T_2) \left( T_0' - \frac{T_1 + T_2}{2} \right).$$

In diesen Gleichungen bedeuten  $a, A, T_0, A', T_0'$  gewisse Konstanten,  $J$  das mechanische Wärmeäquivalent; alle Größen sind im C.G.S.-System gemessen. Im folgenden soll eine Wärmeentwicklung positiv gerechnet werden; der Konstanten  $A$  geben wir ein solches Zeichen, daß  $\Pi$  positiv wird, und bezeichnen durch einen Pfeil die Richtung, in welcher der Strom die Lötstelle durchfließen muß, um Wärmeentwicklung hervorzubringen.<sup>1)</sup> Battelli fand:

		$A$	$A'$	$T_0$	$T_0'$
Blei	→ Wismut	-2,168	-2,126	-583,5	-586,4
Eisen	→ Neusilber	1,223	1,235	1904,14	1892,2
Eisen	→ Kupfer	4,732	4,831	552,66	547,1
Eisen	→ Aluminium	3,641	3,861	574,80	570,0
Zink	→ Zinn	-2,411	-2,423	163,15	167,3
Kadmium	→ Blei	-1,362	-1,452	51,1	64,6
Zink	→ Wismut	-6,811	-6,896	-99,85	-90,80

Die Temperaturgrenzen der Beobachtungen waren in den meisten Fällen 0° C. und 250° C.

Soll die Gleichung (6) gelten, so folgt aus (8) und (9), daß dann  $A = A', T_0 = T_0'$  sein muß. Wie die Beobachtungen lehren, sind diese Beziehungen sehr nahe erfüllt. Um nun zu untersuchen, ob auch Gleichungen (2) und (4) erfüllt sind, brauchen wir nur eine dieser Gleichungen mit den Beobachtungen zu vergleichen, da wegen des Bestehens von Gleichung (6) entweder beide oder keine von beiden gelten müssen. Zu diesem Zwecke führen wir die Werte an, die Battelli für den Thomsoneffekt gefunden hat, indem wir die Richtung des elektrischen

1) Merkwürdigerweise sind in der mir vorliegenden Übersetzung der Battellischen Arbeit in der „Physikalischen Revue“ alle Richtungen falsch angegeben.

Stromes im betreffenden Metall gleich der des Wärmestromes nehmen und wieder eine Wärmeentwicklung positiv rechnen.

	$a \cdot 10^8$
Kadmium . . . . .	3,678
Antimon . . . . .	7,081
Wismut . . . . .	-3,909
Neusilber . . . . .	-2,560
Becquerelsches Wismut . . .	10,002

Der Thomsons Effekt in Blei ist bekanntlich sehr klein; Battelli fand, daß auch er der Formel (7) genügt, und daß er bei  $53^\circ \text{C.}$  die Größe  $0,1424 \cdot 10^{-6}$ , bei  $108,4^\circ \text{C.}$   $0,1636 \cdot 10^{-6}$  betrage. Hieraus folgt  $a = 0,0433 \cdot 10^{-8}$ . Wir wollen diese Beobachtungen mit Gleichung (4) vergleichen und zu diesem Zwecke festsetzen, daß die als positiv gerechnete Wärmeentwicklung an der wärmeren Lötstelle stattfinden soll; hierdurch ist die Stromrichtung festgelegt. Für  $\sigma_1$  in (4) müssen wir dann nach unserer obigen Konvention jenes Metall wählen, in dem die Richtungen von elektrischem und Wärmestrom übereinstimmen, also bei den in der ersten Tabelle angeführten Kombinationen das an zweiter Stelle stehende Metall. Da nun nach (8)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right) = - \frac{A}{J},$$

und nach (7)

$$\frac{\sigma}{T} = a,$$

so liefert (4) die Gleichung

$$A = J(a_1 - a_2).$$

Unsere Daten gestatten uns die Verifikation dieser Gleichung für das Blei-Kadmium- und das Wismut-Blei-Element. Für das erstere ist

$$A = -1,362, \quad J(a_{\text{Pb}} - a_{\text{Cd}}) = -1,527,$$

für das zweite

$$A = -2,168, \quad J(a_{\text{Bl}} - a_{\text{Pb}}) = -1,660,$$

indem  $J = 4,2 \cdot 10^7$  gesetzt wurde. Die Übereinstimmung kann nicht sehr gut genannt werden.

Le Roux hat die relativen Werte des Thomsons effektes für einige Metalle bestimmt.<sup>1)</sup> Nimmt man etwa für Wismut die von Battelli gefundene Zahl und berechnet mit den Relativzahlen von Le Roux die Werte für andere Metalle, indem man das Gesetz (7) als gültig annimmt, so erhält man für die Konstante  $a$ :

	$a \cdot 10^3$
Kadmium . . . . .	3,91
Antimon . . . . .	8,07
Neusilber . . . . .	-3,15
Becquerelsches Wismut . . .	9,20
Zinn . . . . .	-0,026
Zink . . . . .	1,39

In Anbetracht dessen, daß diese Messungen mit anderen Mitteln und an anderen Metallindividuen gemacht wurden, stimmen die vier ersten Werte mit denen von Battelli nicht zu schlecht überein. Wir können daher die Werte für Zinn und Zink benützen, um für das Zink-Zinn- und das Zink-Wismutelement einen ungefähren Vergleich mit der Theorie anzustellen. Man erhält für das erste

$$A = -2,411, \quad J(a_{\text{Sn}} - a_{\text{Zn}}) = -0,60,$$

für das zweite

$$A = -6,811, \quad J(a_{\text{Bi}} - a_{\text{Zn}}) = -2,23.$$

Diese Übereinstimmung ist so schlecht, daß selbst dadurch, daß man bei den verwendeten Werten des Thomsons effektes eine Unsicherheit von 25 Proz. annimmt, der Mangel nicht erklärt werden kann.

Wenn der Peltiereffekt durch einen quadratischen Ausdruck von der Form (8) dargestellt ist, so ist klar, daß Gleichung (4) nur befriedigt werden kann, wenn der Thomsons effekt durch das Gesetz (7) bestimmt ist. Nun hat Battelli gefunden, daß der Thomsons effekt im Eisen rascher mit der Temperatur wächst, als mit Gleichung (7) verträglich wäre. Daher kann für die

1) Vgl. z. B. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 2. Bd. p. 337.

oben angeführten Eisenkombinationen eine Übereinstimmung mit Gleichung (4) sicher nicht bestehen.

Hr. Jahn hat für einige Metallkombinationen den Peltiereffekt bei 0° C. und die elektromotorische Kraft in der Umgebung derselben Temperatur bestimmt.<sup>1)</sup> Die Resultate dieser Messungen wurden mit Gleichung (6) verglichen; das Ergebnis war (pro Ampere und Stunde):

		$H$ g-Kal.	$T \frac{dE}{dT}$ g-Kal.
Silber	→ Kupfer . . . .	0,413	0,495
Eisen	→ Kupfer . . . .	3,163	2,64
Kupfer	→ Platin . . . .	0,320	0,327
Zink	→ Kupfer . . . .	0,585	0,353
Kadmium	→ Kupfer . . . .	0,616	0,617
Kupfer	→ Nickel . . . .	4,362	4,68

Auch durch diese Versuche kann also Gleichung (6) im ganzen als gut bestätigt angesehen werden.

Sehr interessante Versuche hat Hr. Braun angestellt.<sup>2)</sup> Er maß u. a. den Peltiereffekt und die elektromotorische Kraft eines Blei-Quecksilberelementes zwischen 20° C. und 580° C. Die folgende Tabelle gibt die Werte von  $dE/dT$  in Mikrovolt und den Peltiereffekt in Grammkalorien pro 193000 Ampere-Sekunden, wobei die eine Lötstelle auf 20° C. erhalten wurde, während die zweite die in der ersten Kolumne verzeichneten Temperaturen (absol.) hatte.

$T$	$\frac{dE}{dT}$	$H$
293	3,4	46,2
373	4,8	83,0
473	7,0	153,7
573	9,2	244,6
673	10,2	318,5
773	12,5	448,8
853	19,0	751,9

1) H. Jahn, Wied. Ann. 34. p. 755. 1888.

2) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch d. Physik III 1. p. 398. 1905.



Wie sich aus diesen Werten ergibt, gehorcht weder  $E$  noch  $\Pi$  einem quadratischen Temperatargesetz von der Art (8) und (9). Wir wollen nun diese Messungen an der Theorie prüfen und berechnen zu diesem Zwecke die Werte des Peltiereffektes in Watt pro Amperesekunde, also den Ausdruck  $\Pi \frac{4,2 \cdot 10^7}{193\,000}$ , ferner  $T \frac{dE}{dT}$  in Volt, schließlich die Werte von  $\Pi/T$ . Die folgende Tabelle enthält diese Zahlen, außerdem in der letzten Kolumne die Differenzen von  $\Pi/T$  für die betreffende Temperatur und derselben Zahl für  $20^\circ \text{C}$ .

$T$	$\Pi \frac{4,2}{193}$	$T \frac{dE}{dT} \frac{\text{Volt}}{10^4}$	$\frac{\Pi}{T} \frac{4,2}{193}$	$\frac{\Pi}{T} - \frac{\Pi_{20}}{293}$
293	1,008	0,996	0,0034	0
373	1,806	1,790	0,0048	0,0014
473	3,343	3,311	0,0071	0,0037
573	5,321	5,272	0,0093	0,0059
673	6,930	6,865	0,0103	0,0069
773	9,757	9,663	0,0126	0,0092
853	16,363	16,207	0,0192	0,0158

Zur Untersuchung von Gleichung (6) brauchen wir nur die in der zweiten und dritten Kolumne stehenden Zahlen miteinander zu vergleichen; man sieht, daß diese Gleichung überraschend gut durch die Beobachtungen bestätigt wird. Da das Temperatugesetz des Peltiereffektes für unseren Fall nicht direkt gegeben ist, werden wir nicht Gleichung (4), sondern die ihr äquivalente

$$\frac{\Pi_1}{T_1} - \frac{\Pi_2}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} dT = 0$$

mit den Beobachtungen vergleichen. Leider gibt Hr. Braun nicht an, bei welcher Stromrichtung der Peltiereffekt eine Wärmeentwicklung bedeutet; aus den Angaben in der übrigen Literatur ist zu schließen, daß dies der Fall ist, wenn der Strom vom Blei zum Quecksilber geht. Wir wollen diese Lötstelle wieder zur höher temperierten wählen. Der Thomsoneffekt in Quecksilber ist von Haga gemessen worden.<sup>1)</sup> Er

1) H. Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.

fand Wärmeentwicklung, wenn elektrischer und Wärmestrom entgegengesetzte Richtung haben, und Proportionalität mit der Temperatur innerhalb der Grenzen der Beobachtung (42° C. bis 128° C.). Um in der Formel

$$\sigma = a T$$

den Wert von  $a$  zu bestimmen, genügt seine Angabe, daß bei 78° C.  $\sigma = 0,69 \cdot 10^{-6}$  g-Kal. pro Ampere war. Hieraus folgt  $a = 0,19 \cdot 10^{-8}$ . Für Blei benutzen wir die oben nach Battelli gemachte Angabe, wonach Wärmeentwicklung vorhanden ist, wenn elektrischer und Wärmestrom dieselbe Richtung haben, und  $a = 0,043 \cdot 10^{-8}$  ist. Hieraus folgt

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} dT = 0,23 (T_1 - T_2) \cdot 10^{-8} \text{ g-Kal.}$$

Wählen wir  $T_2 = 293^\circ$  (20° C.), für  $T_1$  der Reihe nach die oben angeführten Temperaturen, und rechnen noch durch Multiplikation mit  $4,2 \cdot 10^7$  Grammkalorien auf Arbeitseinheiten um, so erhalten wir:

$T_1$	$0,23 (T_1 - 293) \cdot 4,2 \cdot 10^{-1}$
373	7,78
473	17,39
573	27,05
673	36,71
773	46,37
853	54,10

Soll die Theorie durch die Beobachtungen bestätigt werden, so müßten diese Werte gleich denen von  $\Pi_1/T_1 - \Pi_2/T_2$ , also gleich den mit  $10^4$  multiplizierten Zahlen in der letzten Kolonne der vorigen Tabelle sein; hiervon ist aber keine Rede. Allerdings ist angenommen worden, daß der Thomsons Effekt auch bei höheren Temperaturen diesen proportional ist. Aber auch in jenem Bereiche, in dem diese Proportionalität von Haga beobachtet wurde, ist der Wert von  $\Pi_1/T_1 - \Pi_2/T_2$  beinahe doppelt so groß als der von

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} dT.$$

Aus den angeführten Fällen ergibt sich demnach, daß die Gleichung (6) durch die Erfahrung sehr gut bestätigt wird, während man dasselbe von Gleichung (4) nicht behaupten kann; am meisten schließt sich diese Gleichung noch den Beobachtungen am Blei-Kadmiumelement an. Da nun Gleichung (6) als mathematische Konsequenz aus (2) und (4) abgeleitet wurde, kann, wie bereits hervorgehoben, bei Nichtbestehen von (4) auch (2) nicht richtig sein.

Die Voraussetzung der Gleichung (2) war, daß bei Stromdurchgang die innere Energie des Elementes konstant bleiben sollte. Im allgemeinen nimmt die Energie einer elektrischen Kette ab und wird in Arbeit umgesetzt; hierbei kann es geschehen, daß dieser Energieverlust größer ist als die gewonnene Arbeit, wobei dann der Rest als sekundäre Wärmetönung zum Vorschein kommt, oder daß die Abnahme von Energie nicht hinreicht, die Arbeit des Elementes zu decken, so daß diesem Wärme zugeführt werden muß. Das metallische Thermoelement sollte gleich dem Konzentrationselement einen Grenzfall der letzteren Art darstellen, es sollte die ganze Arbeit auf Kosten zugeführter Wärme leisten bei konstant erhaltener innerer Energie. *Die angeführten Messungen bestätigen diese Voraussetzung nicht.* Auch das Thermoelement würde wenigstens einen Teil seiner Arbeit auf Kosten innerer Energie leisten. Ich enthalte mich jeder Vermutung, ob dies bei einem Stromkreis aus lauter festen Metallen möglich ist; nur neue experimentelle Untersuchungen können eine Entscheidung geben, wie weit diese Resultate zu bestätigen sind. Bei den Braunschen Versuchen mit flüssigen Metallen läßt sich wohl an chemische Vorgänge im Element denken. Der in der Gleichung (2)

$$(2) \quad E = \int_T^T \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) dT$$

rechts stehende Ausdruck stellt die insgesamt dem Elemente zugeführte Wärme dar; diese deckt sich nicht mit der links stehenden, die Stromarbeit darstellenden Größe. Nehmen wir an,  $E$ ,  $\Pi$ ,  $\sigma$  seien durch die Gesetze (9), (8), (7) dargestellt. Berechnen wir

$$\frac{dE}{dT} = A(T_0 - T)$$

und

$$\frac{d\Pi}{dT} + \sigma_1 - \sigma_2 = A(T_0 - T) + J(a_1 - a_2)T,$$

und tragen wir die beiden Kurven in einem Koordinatensystem auf, dessen Abszissen Temperaturen angeben (vgl. Fig. 1). Wäre Gleichung (2) erfüllt, so müßte, wie schon oben bemerkt,

$$A = J(a_1 - a_2)$$

sein, und die beiden Geraden müßten sich decken. Die Erfahrung lehrt, daß dies nicht der Fall ist. Nimmt man irgend

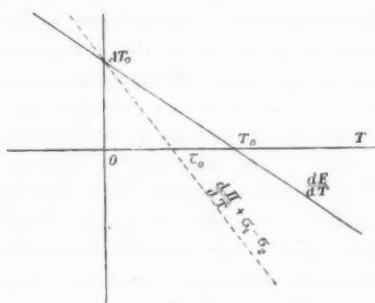


Fig. 1.

zwei Abszissen  $T_1$  und  $T_2$  und konstruiert die zugehörigen Ordinaten  $dE/dT$ , so erhält man ein von diesen und der Kurve begrenztes Flächenstück, das die elektromotorische Kraft  $E$  für die Temperaturen der Lötstellen  $T_1$  und  $T_2$  repräsentiert. Das von der anderen Kurve abgeschnittene Flächen-

stück stellt die zugeführte Wärme dar.  $dE/dT$  wird Null für die Neutraltemperatur  $T_0$ ;  $d\Pi/dT + \sigma_1 - \sigma_2$  hat aber eine andere Neutraltemperatur  $\tau_0$ . Liegen  $T_1$  und  $T_2$  zwischen  $T_0$  und  $\tau_0$ , dann haben elektromotorische Kraft und zugeführte Wärme sogar entgegengesetztes Zeichen; das Thermoelement hat in diesem Bereich positive Wärmetönung, es gibt gleich manchen galvanischen Elementen während der Arbeitsleistung Wärme ab. Für ein Zinn-Zinkelement wäre dies zwischen  $-110^\circ \text{C.}$  und  $-180^\circ \text{C.}$ , für ein Blei-Kadmiumelement zwischen  $-215^\circ \text{C.}$  und  $-222^\circ \text{C.}$  der Fall, vorausgesetzt natürlich, daß für diese Temperaturen die Gleichungen (7), (8), (9) noch Geltung haben.

Ebensowenig wie Gleichung (2) wird Gleichung (4) von der Erfahrung bestätigt. Es ist aber schon oben hervorgehoben worden, daß das Nichtbestehen von Gleichung (4) noch durchaus nichts über die Reversibilität oder Irreversibilität

des thermoelektrischen Vorganges aussagt. Es wäre möglich, daß die Vorgänge sich umkehrbar abspielen, daß aber bei Stromdurchgang die Entropie des Elementes sich ändert, und zwar nach Gleichung (3a) in demselben Maße, als demselben reversible Wärme zugeführt oder entnommen wird. Es bleibt dann zwar die Gesamtentropie konstant, nicht aber die des Elementes für sich; dieser Fall tritt z. B. im allgemeinen bei galvanischen Elementen auf. Im anderen Fall hingegen, wenn die Entropie des Thermoelementes konstant bleibt, bedeutet das Nichtbestehen von Gleichung (4) allerdings, daß man die Vorgänge nicht als umkehrbar auffassen darf.

Während die Gleichungen (2) und (4) sich als mit der Erfahrung nicht im Einklang erwiesen haben, wird hingegen, wie wir gesehen haben, Gleichung (6) durch das Experiment sehr gut bestätigt. Hieraus folgt, daß man diese Gleichung nicht als Konsequenz der zwei ersten auffassen darf. Vielmehr glaube ich, daß dieselbe eine primäre Rolle spielt und eine selbständige Existenz führt; ja ich bin der Meinung, daß diese Gleichung

$$\Pi = T \frac{dE}{dT}$$

geradezu als Grundgesetz der thermoelektrischen Erscheinungen anzusehen ist. Sie hat eine scheinbare Ähnlichkeit mit dem Helmholtzschen Satz über die sekundäre Wärme, aber diese Verwandtschaft ist rein äußerlich; denn der Peltiereffekt  $\Pi$  ist nicht die ganze sekundäre Wärme, sondern nur ein Teil derselben. Sie hat also eine andere Bedeutung, und in der Tat kann man zeigen, daß sie eine ungezwungene Konsequenz einer Theorie der Thermoelektrizität ist, die Hr. F. Kohlrausch entwickelt hat.<sup>1)</sup>

Nach dieser Theorie soll jedes Temperaturgefälle in einem Leiter eine elektromotorische Kraft in demselben hervorrufen, oder anders ausgedrückt, jeder Wärmestrom in einem Leiter soll mit einem Transport von Elektrizitätsmenge verbunden sein; aus dieser Tatsache soll die ganze elektromotorische Kraft eines Thermoelementes folgen. Andererseits soll ein elektrischer Strom in einem Leiter einen Wärmestrom mit

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 6. Reihe, 6. p. 601. 1875.

veranlassen. Sowohl die elektrische Transportwirkung des Wärmestromes wie die thermische des elektrischen Stromes hängen von Temperatur und Substanz des Leiters ab. Nach dieser Theorie spielen Peltier- und Thomsons Effekt ganz verschiedene Rollen. Der Peltiereffekt ist eine reine Transportwirkung, dadurch hervorgerufen, daß der elektrische Strom in den beiden Metallen des Thermoelementes verschieden große Wärmemengen transportiert. Der Thomsons Effekt hingegen setzt sich zusammen aus einer Transportwirkung, die dadurch hervorgebracht wird, daß der elektrische Strom bei verschiedenen Temperaturen verschieden große Wärmemengen transportiert, und einer Wärmeproduktion, die durch die Prinzipien der Thermodynamik geregelt wird. Der Ausdruck der Tatsache, daß jedes Temperaturgefälle eine elektromotorische Kraft erzeugt, ist

$$dE = \varphi(T) dT,$$

wo  $dE$  die elektromotorische Kraft in einem Leiterstück von der Temperaturdifferenz  $dT$  ist und  $\varphi(T)$  irgend eine Temperaturfunktion bedeutet, die auch noch vom Material abhängt. Der Wärmetransport eines elektrischen Stromes von der Stärke  $J$  sei dieser proportional und im übrigen auch irgend eine Funktion der Temperatur, also

$$Q = \psi(T) J.$$

Nun deutet der innige Zusammenhang von Wärme- und Elektrizitätsleitung darauf hin, daß die Funktionen  $\varphi$  und  $\psi$  in einem von der Substanz unabhängigen, universellen Zusammenhang stehen dürften. Man kann also setzen

$$\frac{\varphi(T)}{\psi(T)} = f(T),$$

wo  $f(T)$  eine *universelle* Funktion der Temperatur ist. Herr Kohlrausch setzt  $f(T)$  gleich einer Konstanten, was jedenfalls zu speziell ist, und den Erfahrungen nicht genügt. Wir wollen

$$f(T) = T$$

setzen. Die ganze elektromotorische Kraft eines Thermoelementes ist nun

$$E = \int_{T_2}^{T_1} [\varphi_1(T) - \varphi_2(T)] dT,$$

wenn  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Werte der Funktion  $\varphi$  in den beiden Metallen bedeuten. Der Peltiereffekt an einer Lötstelle von der Temperatur  $T$  ist ebenso

$$\Pi(T) = \psi_1(T) - \psi_2(T),$$

oder nach unserer Festsetzung

$$T \Pi(T) = \varphi_1(T) - \varphi_2(T).$$

Daher stehen Peltiereffekt und elektromotorische Kraft in der Tat im Zusammenhang

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Pi}{T} dT,$$

oder

$$\Pi = T \frac{dE}{dT},$$

indem man nach der Differentiation den Index von  $T_1$  wegläßt.

Nach der Kohlrauschschen Theorie ist der Sitz der elektromotorischen Kräfte im Thermoelement bloß in den Temperaturgefällen zu suchen. Jedenfalls sind etwaige elektromotorische Kräfte an den Kontaktstellen der heterogenen Leiter nicht durch die Größe des Peltiereffektes gegeben, da dieser gar keine Wärmeproduktion, sondern eine bloße Transporterscheinung darstellt. Ich wende mich nun dieser Frage zu, und werde zu zeigen versuchen, daß eine etwa existierende elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle zweier Metalle jedenfalls durch den Peltiereffekt bestimmt wäre, daß aber die Existenz einer solchen elektromotorischen Kraft in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze steht.

## II. Die kontakt-elektromotorische Kraft der Metalle.

In einem Stromkreise, der aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt ist, in dem aber keinerlei Temperaturgefälle vorhanden ist, finden an den Berührungsstellen der verschiedenartigen Metalle Wärmetönungen von zweifellos umkehrbarer Natur statt. Bestehen diese Wärmetönungen in wirklicher Wärmeproduktion oder -konsumption, so muß aus thermodynamischen Gründen eine solche Stelle Sitz einer elektromotorischen Kraft sein, die mit dem Peltiereffekt in einem bestimmten Zusammenhang steht. Um aber diesen Zusammen-

hang zu durchschauen, ist es nötig, eine einzelne derartige Kontaktstelle von den übrigen im Stromkreise vorhandenen zu isolieren. Dies ist möglich mit Hilfe einer Anordnung, die öfter verwendet worden ist; wir wollen hier die von Hrn. H. A. Lorentz<sup>1)</sup> gewählte Form dieses Gedankenexperimentes benutzen.

Zwei Metallstücke  $a$  und  $b$  aus verschiedenen Metallen sind miteinander in Berührung, und die Kontaktstelle ist in wärmeleitender Verbindung mit einem Wärmebehälter von der Temperatur  $T$ . Jedes von den Stücken  $a$ ,  $b$  kann in leitende Verbindung gebracht werden mit je einem sogenannten „Überträger“ (bez.  $A$  und  $B$ ); ein solcher, z. B.  $A$ , ist ein elektrisch geladener Metallkörper aus demselben Metall wie  $a$ , dessen Kapazität  $C_a$  durch Lagenänderung seiner Teile geändert werden kann, und mit dem noch ein ideales Gas zu einem später einzusehenden Zwecke in Verbindung ist. Die Metalle  $a$  und  $b$  mögen bez. die Potentiale  $\varphi_a$  und  $\varphi_b$  besitzen, so daß zwischen ihnen eine durch die elektromotorische Kraft der Kontaktstelle bestimmte Potentialdifferenz

$$\psi = \varphi_a - \varphi_b$$

besteht. Man bringt nun den Überträger  $A$ , der die Ladung  $E$  besitzt, auf das Potential  $\varphi_a$  und verbindet ihn mit  $a$ ; das analoge tun wir mit dem anderen  $B$ , dem wir zur Vereinfachung dieselbe Ladung geben wollen. Nunmehr wird durch Änderung der Kapazitäten  $C_a$ ,  $C_b$  der Überträger eine Elektrizitätsmenge  $e$  von  $A$  nach  $B$  durch die Kontaktstelle von  $a$  und  $b$  transportiert. Damit aber hierbei Joulesche Wärme-Produktion verhindert und der Vorgang isotherm gehalten werde, muß dieser Transport unendlich langsam geschehen. Dies wird folgendermaßen erreicht:

Man verringert zunächst die Kapazität des Überträgers  $A$  vom Potential  $\varphi_a$  und der Ladung  $E$  um unendlich wenig, bevor derselbe mit dem Metall  $a$  in Verbindung gebracht worden ist; hierdurch steigt das Potential um  $d\varphi_a$  bei konstantem  $E$  und die elektrostatische Energie des Überträgers um  $\frac{1}{2}Ed\varphi_a$ . Zu dieser Energievermehrung ist eine Arbeit

1) H. A. Lorentz, Arch. néerland. des sciences exactes et naturelles 20. p. 129. 1886.



von derselben Größe geleistet worden. Das Entgegengesetzte wurde mit  $B$  ausgeführt, so daß seine elektrostatische Energie um  $-\frac{1}{2}Ed\varphi_b$  wuchs und dazu eine ebenso große Arbeit aufgewendet wurde. Nunmehr wird  $A$  mit  $a$  in Verbindung gebracht, das Potential sinkt bei konstanter Kapazität wieder um  $d\varphi_a$ , wobei eine Elektrizitätsmenge  $dE$  abfließt; die elektrostatische Energie des Überträgers ist um  $\frac{1}{2}(Ed\varphi_a + \varphi_a dE)$  gesunken. Da nun

$$dE = C_a d\varphi_a,$$

so ist

$$\varphi_a dE = C_a \varphi_a d\varphi_a = Ed\varphi_a,$$

und daher ist der Betrag, um den die elektrostatische Energie gesunken ist, gleich  $\varphi_a dE$ . Der analoge Vorgang bei  $B$  bewirkt ein Sinken der elektrostatischen Energie um  $-\varphi_b dE$ . Im ganzen ist also die elektrostatische Energie der Überträger um  $(\varphi_a - \varphi_b)dE = \psi dE$  gesunken. Wiederholt man nun diesen Vorgang so oft, bis die Elektrizitätsmenge  $e$  von  $A$  nach  $B$  geschafft ist, so wächst dieser Betrag zu  $\psi e$  an. Bei diesem Elektrizitätstransport ist gleichzeitig an der Kontaktstelle eine gewisse Peltiersche Wärme  $\Pi e$  frei und an den Wärmebehälter abgegeben worden. Nach dem ersten Hauptsatze muß diese Wärmemenge jener Energieabnahme äquivalent sein, wenn in dem System nicht noch andere Energieänderungen eingetreten sind.

Diese letztere Annahme hat nun Hr. Lorentz tatsächlich gemacht: er nimmt nämlich an, daß sich durch die Änderung der Ladung nicht nur die elektrostatische, sondern auch die innere Energie der Überträger geändert habe, so daß diese Energieänderung mit in Rechnung zu ziehen wäre. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß diese Annahme unbegründet ist. Denken wir uns nämlich an Stelle des Kontaktes der Metalle  $a$  und  $b$  ein galvanisches Element eingeschaltet, derart, daß  $a, b$  die Elektroden dieses Elementes sind. Beim Hindurchströmen der Elektrizitätsmenge  $e$  werden in dem Element gewisse Vorgänge eintreten, welche die innere Energie desselben ändern; auch wird im allgemeinen reversible, sekundäre Wärme entwickelt oder konsumiert. Nun beruht die ganze Theorie dieser Elemente auf der Annahme, daß die Vermehrung der inneren Energie des Elementes und die entwickelte sekundäre

Wärme zusammengenommen der Verminderung der elektrostatischen Energie der Überträger, also der Größe  $\psi e$ , gleich sein müssen; dies ist ja der gewöhnliche Weg, die elektromotorische Kraft  $\psi$  zu berechnen. Nähme man also in diesem Falle noch eine Änderung der inneren Energie der Überträger hinzu, so erhielte man ein unrichtiges Resultat; diese Annahme führt also auf einen Widerspruch. Damit sind auch die Bemerkungen von Budde über diesen Gegenstand erledigt.<sup>1)</sup>

Demnach muß man schließen: Wenn an der Kontaktstelle zweier Metalle eine Potentialdifferenz existiert, so ist das einzige Äquivalent für die Abnahme der elektrostatischen Energie der Überträger die Peltiersche Wärmeentwicklung. Es folgt also

$$\psi e = \Pi e$$

oder

$$\psi = \Pi.$$

*Eine etwaige Potentialdifferenz an der Kontaktstelle zweier Metalle wird durch den Peltiereffekt gemessen.*

Nunmehr wollen wir den folgenden, von Hrn. Lorentz zu einem anderen Zweck benutzten Kreisprozeß vornehmen. Wir denken uns zwei gleiche Kontaktstellen der beiden Metalle  $a$  und  $b$ , voneinander abgesondert, die eine auf der Temperatur  $T$ , die andere auf der Temperatur  $T + dT$ ; mit beiden sind entsprechende Wärmebehälter in Verbindung. Die Metalle des ersten Kontaktes haben die Potentiale  $\varphi_a, \varphi_b$ , so daß  $\varphi_a - \varphi_b = \psi(T)$ ; die des zweiten sind auf den Potentialen  $\varphi'_a, \varphi'_b$ , so daß

$$\varphi'_a - \varphi'_b = \psi(T + dT) = \psi + \frac{d\psi}{dT} dT.$$

Wir bringen nun die Überträger zunächst in Verbindung mit den Metallen des ersten Kontaktes und lassen die Elektrizitätsmenge  $e$  in der oben beschriebenen, umkehrbaren Weise von  $A$  nach  $B$  wandern. Hierbei sinkt die elektrostatische Energie der Überträger um  $\psi e$ , während die Wärmemenge  $\Pi e = \psi e$  dem Reservoir abgegeben wird. Hierauf trennen wir die Überträger von den Metallen  $a, b$  und bringen ihre Potentiale durch Änderung ihrer Kapazität von den Werten  $\psi_a, \psi_b$  bezüglich

1) E. Budde, Wied. Ann. 30. p. 664. 1887.

auf die Werte  $\psi_a'$ ,  $\psi_b'$ ; ferner bringen wir durch adiabatische Kompression der mit den Überträgern verbundenen Gase die Temperatur derselben von  $T$  auf  $T + dT$ . Nunmehr verbinden wir die Überträger mit den Metallen des zweiten Kontaktes und treiben in reversibler Weise die Elektrizitätsmenge  $e$  von  $B$  nach  $A$ , wobei dem Wärmebehälter eine Wärmemenge

$$\Pi(T + dT)e = \psi(T + dT)e = \left(\psi + \frac{d\psi}{dT} dT\right)e$$

entnommen wird, und die elektrostatische Energie der Überträger um denselben Betrag steigt. Schließlich trennen wir die Überträger von den Metallen wieder ab, und bringen durch Änderungen der Kapazität die Potentiale wieder auf die alten Werte  $\varphi_a$  bez.  $\varphi_b$ , und durch adiabatische Dilatation der Gase die Temperatur wieder auf den Wert  $T$ . Dieser Kreisprozeß ist in allen Teilen umkehrbar; es wurde hierbei dem Wärmebehälter von der Temperatur  $T + dT$  die Wärmemenge

$$\left(\psi + \frac{d\psi}{dT} dT\right)e$$

entnommen, dem Wärmebehälter von der Temperatur  $T$  die Wärmemenge  $\psi e$  gegeben. Nach dem zweiten Hauptsatz ist daher

$$\frac{\psi + \frac{d\psi}{dT} dT}{T + dT} - \frac{\psi}{T} = 0,$$

oder

$$\frac{d\psi}{\psi} = \frac{dT}{T}.$$

Hieraus folgt, daß die Potentialdifferenz  $\psi$  und daher auch der dieser gleiche Peltiereffekt  $\Pi$  der absoluten Temperatur proportional sein mußte. Dies widerspricht aber aller Erfahrung; vielmehr ist der Peltiereffekt in sehr vielen Fällen durch ein Gesetz von der Form (8) bestimmt.

Die Annahme der Existenz einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Metalle führt also zu einem Widerspruche mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Dieser entsteht selbstverständlich nur dann, wenn an der Kontaktstelle bei Stromdurchgang nicht irgendwelche Vorgänge eintreten, welche Änderungen der inneren Energie der Metallkombination zur Folge haben. Schließen wir solche Vorgänge aus, denken wir uns also die Metalle im Stromkreise vollkommen ungeändert,

so muß man annehmen, daß an der Kontaktstelle zweier Metalle keine elektromotorische Kraft existiert. Um also eine Elektrizitätsmenge von dem Überträger *A* durch die Kontaktstelle zum Überträger *B* zu treiben, wäre gar keine Arbeit nötig, es würde auch keine Änderung in der elektrostatischen Energie der Überträger eintreten; aber hier erhebt sich eine neue Schwierigkeit. Denn bei diesem Stromdurchgang tritt zweifellos an der Kontaktstelle die dem Peltiereffekt entsprechende Wärmetönung auf; und diese wäre nunmehr ohne Äquivalent und unkompensiert, stünde also im Widerspruche mit dem ersten Hauptsatz. Als notwendige Folge der ersten Annahme, daß keine Potentialdifferenz vorhanden ist, müssen wir also die zweite Annahme machen, daß auch im ganzen keine Wärmeproduktion vorhanden ist, daß vielmehr zugleich mit der dem Peltiereffekt entsprechenden positiven Wärmetönung irgendwo an anderer Stelle des Stromweges eine gleich große negative auftritt. Diese Forderung ist ganz im Sinne der Theorie von Kohlrausch, für welche der Peltiereffekt nur eine Transporterscheinung ist. Man käme also zu dem Schlusse, daß an den Endflächen der Metalle, dort, wo dieselben an Luft grenzen, also an den Grenzflächen der Überträger eine Wärmeaufnahme stattfindet, die der Wärmeabgabe an der Berührungsstelle der beiden Leiter genau gleich ist.<sup>1)</sup>

Bekanntlich hat die Frage der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen seit Voltas Zeiten eine große Zahl von Untersuchungen hervorgerufen. Man erhielt für diese Größe Werte, welche für dasselbe Paar von Metallen je nach den begleitenden Umständen außerordentlich variierten, welche aber häufig bis zu 1 Volt gingen. Es wurde öfter darauf hingewiesen, daß schon diese Größenordnung unverständlich sei, da die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten Werte haben, welche die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente beinahe vollständig darzustellen imstande sind, so daß für die Potentialdifferenz zwischen Metallen kein nennenswerter Betrag übrig bleibt. Nun haben gerade die neueren Versuche über diese Frage gezeigt, daß die oberflächliche Beschaffenheit der Metalle und die Art des um-

1) Auf diese Konsequenz der Kohlrauschschen Theorie hat mich Hr. Prof. Jaumann aufmerksam gemacht.

gebenden Gases den größten Einfluß auf den Wert der fraglichen Potentialdifferenz haben; diese Tatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß man bei allen Versuchen niemals wirklich die Potentialdifferenz zwischen Metallen, sondern die elektromotorische Kraft irgend eines Elementes, z. B. „Metall *a*–Luftfeuchtigkeit–Metall *b*“ mißt. Das Resultat, daß es überhaupt keine Potentialdifferenz zwischen Metallen geben kann, wenn diese bei Stromdurchgang keine Änderungen aufweisen sollen, dürfte also ganz im Sinne der modernen Entwicklung dieser Frage liegen.<sup>1)</sup> Eines ist übrigens noch hervorzuheben. Bei der Berechnung elektromotorischer Kräfte von galvanischen Elementen geht man von den chemischen Vorgängen aus, die im Element stattfinden. Kommen also elektromotorische Kräfte in der Kette vor, welche an diesen Vorgängen keinen Anteil haben, die nämlich an Stellen des Stromkreises erscheinen, wo gar keine Änderungen vorhanden sind, so wären solche natürlich von dieser Berechnung ausgeschlossen. Von dieser Art wären aber etwaige elektromotorische Kräfte zwischen den Elektrodenmetallen, z. B. an der Berührungsstelle von Zink und Kupfer im Daniellelement. Nun stimmen die erwähnten Berechnungen mit der Erfahrung sehr gut überein; es ist also unmöglich, daß elektromotorische Kräfte vorhanden seien, die in dieser Berechnung nicht enthalten sind und daher noch gesondert hinzugerechnet werden müßten, um die wahre elektromotorische Kraft zu ergeben. Jedenfalls müßten, wie sich hieraus ergibt, solche elektromotorische Kräfte sehr klein, also von der Größenordnung des Peltiereffektes sein.

Die Vorstellung, die wir uns nach dieser Untersuchung von der Wirkungsweise des metallischen Thermoelementes zu machen haben, indem bei Stromdurchgang keine Veränderungen eintreten, ist im wesentlichen durch die Theorie von Kohlrausch gegeben. Die ganze elektromotorische Kraft eines solchen Elementes hat ihren Sitz in den Temperaturgefällen. Ebendasselbst findet bei Stromdurchgang eine Wärmeproduktion statt, die an Größe der betreffenden elektromotorischen Kraft nach dem ersten Hauptsatze gleich sein muß. Außer dieser Wärmeproduktion, die einen Teil des Thomseffektes darstellt,

1) Man sehe das Referat von C. Christiansen in den Berichten des Pariser Physiker-Kongresses 2. p. 390.

findet noch ein Wärmetransport statt, der in dem anderen Teil des Thomseffektes und im Peltiereffekt zum Ausdruck kommt. Die wirklichen Thermoelemente scheinen sich aber von diesem Idealfall mehr oder weniger zu entfernen, indem in ihnen bei Stromdurchgang Änderungen irgendwelcher Art auftreten; sie nähern sich dadurch dem Typus des elektrolytischen Thermoelementes. Bei einem solchen treten zu den obigen im Temperaturgefälle vorhandenen elektromotorischen Kräften noch die in solchen Gefällen hinzu, in denen der Strom gewisse, z. B. chemische, Vorgänge hervorruft. Ebenso erscheinen außer den oben genannten Wärmetönungen noch solche, die mit diesen Vorgängen im Element zusammenhängen, und, soweit sie reversibel sind, aus der Änderung der Entropie des Elementes vollständig berechenbar sind. Dieser Art von Thermoelementen wollen wir uns nunmehr zuwenden.

### III. Die elektromotorischen Kräfte in verdünnten Lösungen.

In einer aus Elektrolyten und Metallen gebildeten Kette sind mit dem Vorhandensein eines elektrischen Stromes gewisse Vorgänge, wie chemische Umsetzungen, Konzentrationsänderungen, untrennbar verbunden. Diese Vorgänge bewirken, daß die den Zustand des Elementes bestimmenden Variablen und mit diesen die Funktionen derselben, Energie und Entropie, sich ändern. Gehen diese Änderungen in reversibler Weise vor sich, so gibt die Änderung der Entropie nach der Gleichung (3a)

$$q = T dS$$

die gesamte reversibele Wärmetönung, also die sogenannte „sekundäre Wärme“ des Elementes. Kennt man diese, so liefert die Änderung der inneren Energie des Elementes nach Gleichung (1)

$$q = dU + a$$

auch die Stromarbeit und damit die elektromotorische Kraft der Kette. Dieser Gang der Überlegung, bei dem man von der Wärmetönung auf die elektromotorische Kraft schließt, hat besonderen Wert in den wichtigen Fällen, wo die zugeführte Wärme die ganze Stromarbeit zu bestreiten hat, wo also die innere Energie des Elementes bei Stromdurchgang sich nicht ändert; denn in diesem Falle gibt die Wärmetönung direkt die elektromotorische Kraft der Kette.

Zur Kenntnis der Zustandsfunktionen einer Substanz benötigt man ihre Zustandsgleichung; diese ist in dem vorliegenden Gebiete nur für verdünnte Lösungen bekannt. Auf solche müssen wir uns daher beschränken, und der Einfachheit halber wollen wir im folgenden nur Lösungen binärer Elektrolyten betrachten. Für bloße Änderungen der Konzentration und Temperatur können wir diese Größen als unabhängige Veränderliche, den osmotischen Druck als von ihnen abhängig ansehen. Für Lösungen von Nichtleitern fand Pfeffer, daß der osmotische Druck  $p$  der Konzentration  $c$  und der absoluten Temperatur  $T$  proportional sich ändert:

$$p = R c T.$$

Weiter erkannte de Vries, daß alle Lösungen gleicher Temperatur isosmotisch sind, wenn im gleichen Volumen die gleiche Molekühlzahl gelöster Substanz vorhanden ist; d. h. daß  $R$  für alle Lösungen denselben Wert annimmt, wenn man

$$c = \frac{n}{\omega}$$

setzt, wo  $\omega$  das Volumen der Lösung,  $n$  die Molekühlzahl gelöster Substanz bedeuten. Schließlich berechnete van't Hoff, daß  $R$  numerisch gleich der Gaskonstanten ist. Die van't Hoff'sche Gleichung

$$(10) \quad p \omega = R n T$$

stellt die Zustandsgleichung einer verdünnten Lösung dar. Dieses einzige Erfahrungsgesetz gestattet die Entropie einer verdünnten Lösung zu berechnen. Die reversible Arbeitsleistung ist hierbei durch  $a = p d\omega$  gegeben.

Zunächst folgt, wie für jede Substanz, bei der die Größe  $p$  der absoluten Temperatur proportional ist, daß die Energie vom Volumen unabhängig sein muß. Die Verbindung des ersten und zweiten Hauptsatzes (1) und (3a) liefert

$$(11) \quad T dS = dU + p d\omega;$$

d. h. der Ausdruck

$$\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \omega} + \frac{p}{T} \right) d\omega$$

muß ein vollständiges Differential sein. Daher folgt

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \omega} + \frac{p}{T} \right),$$

und da  $p/T$  nach (10) von  $T$  unabhängig ist,

$$\frac{\partial U}{\partial \omega} = 0.$$

Dies ist der Ausdruck der bekannten Tatsache, daß die Verdünnungswärme einer verdünnten Lösung Null ist.

Nunmehr ergeben (10) und (11)

$$dS = \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{T} + Rn \frac{d\omega}{\omega}.$$

$\partial U / \partial T = C_\omega$  ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, die von Konzentration und Temperatur mit demselben Recht wie bei einem idealen Gase als unabhängig angesehen wird. Da

$$\frac{d\omega}{\omega} = - \frac{dc}{c},$$

so kann man auch setzen

$$dS = C_\omega \frac{dT}{T} - Rn \frac{dc}{c},$$

und daher ist die Entropie der Lösung bis auf eine Konstante

$$(12) \quad S = C_\omega \lg T - Rn \lg c.$$

Dieser Ausdruck der Entropie genügt in Hinsicht auf alle Änderungen, die in der Zustandsgleichung (10) vorgesehen sind, also für Änderungen der Konzentration und Temperatur. Für chemische Umsetzungen in der Lösung aber müßte die Form der Entropie verwendet werden, wie sie Hr. Planck abgeleitet hat.<sup>1)</sup>

Lösungen von Elektrolyten gehorchen bekanntlich einer Gleichung von der Form (10) erst bei viel größeren Verdünnungen als Nichtleiter, und auch dann hat die Konstante  $R'$  der Gleichung

$$p\omega = R'nT$$

einen anderen Wert als  $R$ ; z. B. ist für binäre Elektrolyten  $R' = 2R$ , so daß für solche die Entropie lautet

$$(12a) \quad S = C_\omega \lg T - 2Rn \lg c.$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes beherrschen wir die Vorgänge in allen jenen reversibelen Ketten, in denen die ganze Änderung, die thermodynamisch von Einfluß ist, in Konzentrationsänderungen besteht.

1) M. Planck, Thermodynamik, 1. Aufl., p. 110 ff.



Wir behandeln zunächst das *Konzentrationsselement*. Zwei gleichartige Elektroden, die beispielsweise in bezug auf das Kation umkehrbar sein mögen, tauchen in Stellen der Lösung, welche die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  haben. Bei Stromdurchgang treten Konzentrationsänderungen ein, außerdem ein thermodynamisch gleichgültiger Übergang des Metalles von Anode zu Kathode. Da die innere Energie der Lösung von der Konzentration unabhängig ist, ändert sich jene bei diesem Vorgang nicht, und die ganze Stromarbeit muß von zugeführter Wärme geleistet werden; die sekundäre Wärme ist also negativ und pro Strom- und Zeiteinheit gleich der elektromotorischen Kraft. Bezeichnet also  $\delta S$  die pro Strom- und Zeiteinheit eingetretene Änderung der Entropie der Lösung, so ist die elektromotorische Kraft

$$E = T \delta S.$$

Nun bestehen die eintretenden Konzentrationsänderungen in einer Wanderung des Salzes von der Kathode zur Anode. Wandert also die Salzmenge  $s$ , oder, wenn  $m$  das Molekulargewicht des Salzes ist,  $s/m$  Mole, so beträgt die Entropievermehrung an der Anode

$$- 2 R \frac{s}{m} (1 + \lg c_1).$$

und an der Kathode

$$+ 2 R \frac{s}{m} (1 + \lg c_2);$$

folglich ist die Gesamtvermehrung der Entropie

$$\delta S = 2 R \frac{s}{m} \lg \frac{c_2}{c_1},$$

wo sich der Index 1 auf den Anodenraum, 2 auf den Kathodenraum bezieht. Die Größe von  $s$  ist durch das Hittorfsche Überführungsgesetz gegeben: In einem Strome, der ein Gramm-äquivalent eines Ions ausscheidet, ist  $s = 1 - \nu$  Gramm-äquivalente, wo  $\nu$  die Hittorfsche Überföhrungszahl ist; ein solcher Strom beträgt 96500 Amp.-sec. Haben wir es mit einwertigen Ionen zu tun, wie wir der Einfachheit halber im folgenden stets voraussetzen werden, so ist also pro Ampere und Sekunde

$$s = \frac{(1 - \nu) m}{96500},$$

und daher

$$\delta S = 2 R \frac{1 - \nu}{96500} \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

$R$  ist im absoluten Maße  $8,26 \cdot 10^7$ ; statt  $v$  können wir die von Hrn. Kohlrausch eingeführten Konstanten  $u, v$  wählen, wobei

$$v = \frac{u}{u + v},$$

so daß schließlich

$$\delta S = 0,86 \cdot 10^3 \cdot \frac{2v}{u + v} \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Daher ist die elektromotorische Kraft in Volt

$$(13) \quad E = T \delta S = 0,86 \cdot 10^{-4} T \frac{2v}{u + v} \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

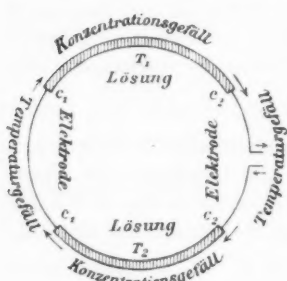


Fig. 2.

Dies ist der zuerst von Helmholtz<sup>1)</sup> auf einem viel längeren Wege gefundene Ausdruck in der Form, die ihm Hr. Nernst gegeben hat.<sup>2)</sup>

Schalten wir zwei Konzentrationselemente von den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  gegeneinander (vgl. Fig. 2), so besitzt diese Kombination, wie aus (13) folgt, die elektromotorische Kraft

$$(14) \quad E_1 = 0,86 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2v}{u + v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Diese setzt sich aus den einzelnen elektromotorischen Kräften an den Berührungsstellen der Elektroden und der Lösung und jenen in den beiden Konzentrationsgefällen von verschiedener Temperatur zusammen; die in den Temperaturgefällen der Metalle vorhandenen sind einander gleich, aber entgegengesetzt gerichtet, und heben sich daher gegenseitig auf. Nennen wir die an der Berührungsstelle von Metall und Lösung bei der Temperatur  $T$  und der Konzentration  $c$  vorhandene elektromotorische Kraft  $E_c^T$ , ferner jene in einem Konzentrationsgefälle zwischen  $c_1$  und  $c_2$  von der Temperatur  $T$  vorhandene  $E_c^T$ , so ist also

$$(15) \quad E_1 = E_{c_1}^{T_1} - E_{c_1}^{T_2} + E_{c_2}^{T_2} - E_{c_2}^{T_1} + e_c^{T_1} - e_c^{T_2}.$$

1) H. v. Helmholtz, Über galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede, Ostwalds Klassiker, Nr. 124.

2) W. Nernst, l. c. p. 154.

Nunmehr betrachten wir zwei gegeneinander geschaltete elektrolytische Thermoelemente; jedes bestehe aus einer verdünnten Lösung — von der Konzentration  $c_1$  bez.  $c_2$  — in der ein Temperaturgefälle vorhanden ist, und in die zwei gleichartige nach dem Kation reversible Elektroden bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  eintauchen (vgl. Fig. 3). Bei Stromdurchgang wandert im einen Elemente das Metall von der ersten zur zweiten Elektrode; im anderen Elemente

wird aber gleichzeitig dieselbe Menge des Metalles der zweiten Elektrode entnommen und auf der ersten niedergeschlagen, so daß die Elektroden im ganzen keine Veränderungen erleiden. Dagegen treten Konzentrationsänderungen in den verschiedenen warmen Teilen der Lösungen ein, welche die Entropie der Kombination ändern und Wärmetönungen hervorrufen. Da, wie oben hervorgehoben, bloße Konzentrationsänderungen die Energie einer verdünnten Lösung nicht ändern, bleibt diese auch im vorliegenden Fall bei Stromdurchgang konstant, und die ganze Stromarbeit muß auf Kosten zugeführter Wärme geleistet werden. Die Berechnung der Wärmetönung liefert also wieder die elektromotorische Kraft. Nur können wir in diesem Falle nicht hoffen, den vollständigen Wert dieser Wärmetönung aus der Betrachtung der Entropieänderungen im Element gewinnen zu können. Denn wir haben ein Thermoelement vor uns, und in den Temperaturgefällen eines solchen existieren, wie im ersten Teile auseinander gesetzt wurde, auch ohne irgendwelche Änderungen von Entropie und Energie des Elementes, Wärmetönungen und elektromotorische Kräfte. Hier wird also die Theorie der Thermoelektrizität einzusetzen haben, um die Berechnung zu vervollständigen. Wir berechnen zunächst die aus den Entropieänderungen folgenden Wärmetönungen.

Diese gesamte Wärmetönung ist gegeben durch die Summe  $\sum T \delta S$ , wenn  $\delta S$  die an irgend einer Stelle des Elementes pro Strom- und Zeiteinheit eingetretene Entropieänderung darstellt. Diese Größe ist ebenso zu berechnen wie oben. An

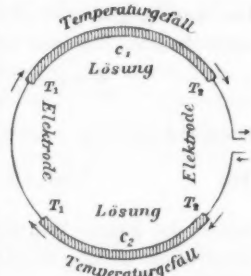


Fig. 3.

einer Stelle der Lösung von der Konzentration  $c_1$  und der Temperatur  $T_1$  ist

$$T_1 \delta S = - \frac{R}{96500} \frac{2v}{u+v} T_1 (1 + \lg c_1)$$

und bei der Temperatur  $T_2$

$$T_2 \delta S = + \frac{R}{96500} \frac{2v}{u+v} T_2 (1 + \lg c_1).$$

Die analogen Ausdrücke erhält man für die Lösung der Konzentration  $c_2$ . Daher erhalten wir für die Summe

$$\Sigma T \delta S = \frac{R}{96500} \frac{2v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Dieser Ausdruck, oder in Volts

$$(16) \quad 0,86 \cdot 10^{-4} \frac{2v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1},$$

würde die ganze Wärmetönung und daher die ganze elektromotorische Kraft darstellen, ohne die in den Temperaturgefällen vorhandenen, rein thermoelektrischen Kräfte. Wir werden vermuten, daß die gesamte elektromotorische Kraft sich von diesem Ausdruck nicht in der Form, sondern nur in dem Werte des Koeffizienten unterscheidet.

Die vorliegende Kombination ist ein Thermoelement, und daher gilt für dasselbe die Grundgleichung (5) der Thermoelektrizität

$$(5) \quad E = \int_{T_2}^{T_1} \frac{H}{T} dT.$$

Nun bleibt, wie wir hervorgehoben haben, in unserem Falle zweifellos die Energie des Elementes bei Stromdurchgang erhalten; daher gilt die Gleichung (2), welche die elektromotorische Kraft durch die insgesamt zugeführten Wärmen ausdrückt:

$$(2) \quad E = \int_{T_2}^{T_1} \left( \frac{\partial H}{\partial T} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) dT.$$

Wie wir wissen, folgt aus dieser und der vorhergehenden Gleichung rein rechnerisch die Gleichung (4)

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0.$$

Die hier vorkommenden Größen  $\Pi$  und  $\sigma$  sind die *insgesamt*, also sowohl durch Entropieänderungen als auch auf andere Weise erfolgenden Wärmetönungen; in der Größe  $\sigma$ , dem ganzen Thomsons Effekt, ist also ein Teil enthalten, der schon in dem Ausdruck (16) steckt, demnach mit den Entropieänderungen in den Temperaturgefällen der Lösung zusammenhängt, und ein zweiter Teil, der ganz unabhängig von den Vorgängen im Element bloß durch die Existenz des Temperaturgefälles gegeben ist. Wie man aus (16) schließt und wie alle Untersuchungen an elektrolytischen Thermoelementen zeigen, ist die ganze elektromotorische Kraft der Temperaturdifferenz proportional. Somit folgt aus (5), daß der Peltiereffekt der Temperatur proportional ist; dann aber ersieht man aus (4), daß

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 0.$$

Wie wir in der Theorie der Thermoelektrizität sahen, ist die in irgend einem Zustandsgefälle eines Leiters vorhandene elektromotorische Kraft der reversibelen Wärmetönung an dieser Stelle proportional, falls bei Stromdurchgang keine Energieänderungen im Innern des Leiters eintreten. Gerade aus dieser Tatsache haben wir geschlossen, daß an der Kontaktstelle zweier Metalle keine elektromotorische Kraft herrsche und daß daher der Peltiereffekt durch reine Transportwirkung zustande komme. Genau aus demselben Grunde aber folgt für das vorliegende Thermolement das entgegengesetzte Resultat. Denn hier sind die „Lötstellen“ Berührungsstellen von Metall und Lösung; an solchen Stellen existiert zweifellos eine elektromotorische Kraft, und da bei Stromdurchgang keine Änderung der inneren Energie erfolgt, wird jene ganz durch die an dieser Stelle erfolgende Wärmetönung, nämlich den Peltiereffekt, gemessen. Daher kommt in diesem Falle der Peltiereffekt nur durch Wärmeproduktion, gar nicht durch Wärmetransport zustande. Das bedeutet, daß der Wärmetransport durch die beiden Lösungen von verschiedener Konzentration in genau gleichen Mengen erfolgt, so daß beim Übergang von einer Lösung durch das Metall zur anderen keine Anhäufung oder Verminderung von Wärme stattfindet. Nun haben wir aber vorhin das Resultat erhalten, daß der Thomsons Effekt  $\sigma$  in beiden Lösungen dieselbe Größe hat. Der Thomsons Effekt setzt

sich aus einer Transportwirkung und einer Wärmeproduktion zusammen. Der Wärmetransport ist in beiden Lösungen gleich groß; daher ist es auch die Wärmeproduktion. Diese aber mißt die Größe der elektromotorischen Kraft im Temperaturgefälle. Demnach kommen wir zu dem Resultat, daß die vom Temperaturgefälle herrührende elektromotorische Kraft in beiden Lösungen denselben Wert hat, also *von der Konzentration unabhängig ist*, ein Resultat, zu dem auf anderem Wege auch Hr. Nernst gelangt ist.

Demnach setzt sich die ganze elektromotorische Kraft  $E_2$  bloß aus jenen an den vier Berührungsstellen von Metall und Lösung zusammen, es ist also

$$(17) \quad E_2 = E_{c_1}^{T_1} - E_{c_2}^{T_1} + E_{c_2}^{T_2} - E_{c_1}^{T_2}.$$

Für die elektromotorische Kraft zwischen einem Metall und einer verdünnten Lösung, die ein Salz desselben Metalles gelöst enthält, verwenden wir nun die der Erfahrung entnommene Tatsache, daß dieselbe vom Säurebestandteil des Salzes unabhängig ist.<sup>1)</sup> Es kann also keine der vier in (17) auftretenden elektromotorischen Kräfte von den Eigenschaften des Anion, also von  $v$ , abhängen. Die gesamte elektromotorische Kraft  $E_2$  enthält aber  $u$  und  $v$  natürlich nur in den Verbindungen  $u/u+v$  und  $v/u+v$ , den Überföhrungszahlen; diese allein bestimmen die Prozesse im Element. Soll also  $E_2$  nicht von  $v$  abhängen, so kann dies ebensowenig bezüglich  $u$  der Fall sein; die elektromotorische Kraft unseres Thermoelements muß von den Überföhrungszahlen unabhängig sein; sie hängt nicht ab von den speziellen Eigenschaften der verwendeten Lösung. Ihre Größe ist also gegeben durch

$$E_2 = a(T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1},$$

wo  $a$  eine von  $u$ ,  $v$  unabhängige Konstante ist. Der Wert derselben läßt sich z. B. aus (14) und (15) finden. Es ist nämlich nach (15) die elektromotorische Kraft zweier gegen-geschalteter Konzentrationselemente

$$E_1 = E_2 + e_c^{T_1} - e_c^{T_2};$$

die letzten zwei Glieder der rechten Seite bedeuten die

1) Vgl. z. B. W. Ostwald, Allgem. Chem. 2. 1.

beiden in den Konzentrationsgefällen verschiedener Temperatur wirkenden elektromotorischen Kräfte. Diese haben zusammengekommen die Form

$$b(T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1},$$

wo  $b$  irgendwie von den Überföhrungszahlen abhängt. Daher ist nach (14)

$$E_2 = (a + b)(T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1} = 0,86 \cdot 10^{-4} \frac{2v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1}$$

oder

$$a + b = 0,86 \cdot 10^{-4} \frac{2v}{u+v}.$$

Da nun  $a$  von  $u$  und  $v$  unabhängig ist, erhält man

$$\frac{\partial b}{\partial u} = -0,86 \cdot 10^{-4} \frac{2v}{(u+v)^2}, \quad \frac{\partial b}{\partial v} = 0,86 \cdot 10^{-4} \frac{2u}{(u+v)^2},$$

demnach

$$b = -0,86 \cdot 10^{-4} \frac{u-v}{u+v}$$

und

$$a = 0,86 \cdot 10^{-4}.$$

Es ist also die elektromotorische Kraft der thermoelektrischen Kombination

$$(18) \quad E_2 = 0,86 \cdot 10^{-4} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Dies ist derselbe Wert, zu dem auch Hr. Nernst gelangt ist.<sup>1)</sup> Gleichzeitig bekommt man die in zwei gegengeschalteten Konzentrationsgefällen einer verdünnten Lösung von den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  wirkenden elektromotorischen Kräfte

$$e_c^{T_1} - e_c^{T_2} = 0,86 \cdot 10^{-4} \frac{u-v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_1}{c_2},$$

folglich auch die elektromotorische Kraft eines Konzentrationsgefalles von der Temperatur  $T$

$$(19) \quad e_c^T = 0,86 \cdot 10^{-4} \frac{u-v}{u+v} T \lg \frac{c_1}{c_2},$$

welche von Hrn. Nernst auf Grund der Hypothese gefunden wurde, daß die Stromleitung in Elektrolyten durch elektrisch geladene Ionen geschieht.

1) W. Nernst, l. c. p. 171.

Wir haben hierbei der Einfachheit halber  $u$  und  $v$  als von Temperatur und Konzentration unabhängig angenommen, was bekanntlich der Wahrheit nicht ganz entspricht; die entsprechende Korrektur läßt sich stets leicht einführen.

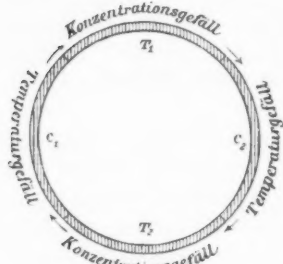


Fig. 4.

Nunmehr sind wir in den Stand gesetzt, die elektromotorische Kraft des *elektrodenlosen elektrolytischen Thermoelementes* zu berechnen. Dieses besteht aus einer verdünnten Lösung, in der an zwei Stellen verschiedener Temperatur Konzentrationsgefälle herrschen (vgl. Fig. 4); es sind also zwei Konzentrationsgefälle bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , andererseits zwei Temperaturgefälle bei den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  vorhanden. Eine direkte thermodynamische Berechnung dieses Elementes würde für die elektromotorische Kraft den Wert Null ergeben, wie man schon aus dem Vorigen ohne weiteres ersieht. Die ganze elektromotorische Kraft  $E_3$  dieses Elementes ist also thermoelektrischen Ursprunges, sie ist ganz unabhängig von den etwa im Element vorkommenden Prozessen. Dieses Element bildet also das *vollkommene Seitenstück* zu dem *rein metallischen Thermoelement*.

Da die elektromotorischen Kräfte der beiden Temperaturgefälle, die sich nur durch die Konzentration unterscheiden, einander gleich sind und sich aufheben, bleiben nur die der beiden Konzentrationsgefälle, und es folgt aus (19)

$$(20) \quad E_3 = 0,86 \cdot 10^{-4} \frac{u-v}{u+v} (T_1 - T_2) \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

So zeigt sich dieses Thermoelement zugleich als *vollständiges Gegenstück* zu den metallischen. Die ganze elektromotorische Kraft rührt von den „Lötstellen“ her, und der Peltiereffekt ist bloße Wärmeproduktion und gar nicht Transportwirkung.

Brünn, den 6. April 1905.

(Eingegangen 14. April 1905.)



3. *Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen;*  
*von C. Fredenhagen.*

Unter einer elektrolytischen Spannungsreihe wollen wir eine Anordnung der chemischen Elemente verstehen nach der Größe ihrer elektrolytischen Lösungstensionen<sup>1)</sup> gegen ein gegebenes Lösungsmittel, oder was auf dasselbe hinauskommt, nach der Größe der elektrischen Potentiale, die sie gegen das gleiche Lösungsmittel und bei gleicher Konzentration der zugehörigen Ionen zeigen.

Nähere Kenntnis besitzen wir bisher nur von der elektrolytischen Spannungsreihe der Elemente gegen wässrige Lösungen. Diese Wasserspannungsreihe, wie wir sie kurz bezeichnen können, fällt nun im großen und ganzen mit der Voltaschen Spannungsreihe der sogenannten Berührungs- oder Kontaktelektrizität zusammen, die sich aus den elektrischen Potentialen ergibt, die die einzelnen Elemente gegeneinander zeigen, wenn man sie direkt miteinander in Berührung bringt. Vornehmlich das Zusammenfallen dieser beiden Spannungsreihen und zugleich der Mangel an exakten Untersuchungen über elektrolytische Potentiale der Elemente gegen nichtwässrige Lösungen hat es bewirkt, daß man bis in die neueste Zeit hinein die Anschauung verbreitet findet, daß es überhaupt nur eine Spannungsreihe der Elemente gäbe, die man wohl durch eine verschiedene Verwandtschaft der Elemente zur Elektrizität zu erklären versucht hat. Neuere Untersuchungen<sup>2)</sup> haben jedoch mit ziemlicher Sicherheit ergeben, daß bei der sogenannten Berührungselektrizität eine an den Elementen haftende wässrige Flüssigkeitsschicht die ausschlaggebende Rolle spielt, wodurch natürlich

1) Über die Bedeutung des Begriffes der elektrolytischen Lösungstensionen vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889, sowie diese Abhandlung p. 292.

2) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. p. 641. 1904; H. Greinmacher, Ann. d. Phys. 16. p. 708. 1905.

das ungefähre Zusammenfallen der Wasserspannungsreihe mit der Spannungsreihe der Berührungselektrizitäten hinreichend erklärt ist. Daß beide Spannungsreihen einander nicht vollständig decken, liegt wohl besonders daran, daß bei der Berührungselektrizität in der adhärierenden Flüssigkeitsschicht keine definierte Ionenkonzentration vorhanden ist. Was nun die verschiedene Verwandtschaft der Elemente zur Elektrizität als Ursache der Spannungsreihe anbetrifft, so ist es heute auf keine Weise möglich, irgend ein Maß für diese Verwandtschaft anzugeben, es sei denn, daß man die Verwandtschaft zur Elektrizität durch ihre Potentialdifferenzen gegen ein gegebenes Lösungsmittel und bei gleichen Konzentrationen der zugehörigen Ionen, das ist aber durch eine elektrolytische Spannungsreihe definiert, wodurch man aber auf eine Erklärung dieser verzichtet.

An sich wäre es natürlich denkbar, daß die elektrolytischen Lösungstensionen der Elemente gegen verschiedene Lösungsmittel die gleichen Werte besäßen; aber irgend ein Grund, daß dies der Fall sein müßte, ist bisher nicht ersichtlich. Die Resultate der Erfahrung gehen im Gegenteil, wie es auch von vornherein wahrscheinlich ist, dahin, daß die Werte der elektrolytischen Lösungstensionen der einzelnen Elemente von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sind. Von vergleichenden Messungen der Potentiale eines gegebenen Elementes gegen verschiedene Lösungsmittel sind besonders die Arbeiten von H. C. Jones<sup>1)</sup> und L. Kahlenberg<sup>2)</sup> zu erwähnen. In der sehr exakt durchgeführten Arbeit von H. C. Jones ist der Nachweis erbracht, daß die elektrolytische Lösungstension des metallischen Silbers gegen Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton verschiedene Werte besitzt und beispielsweise gegen Wasser ungefähr 45 mal größer als gegen Methylalkohol ist. Die Arbeiten von L. Kahlenberg haben den Kreis der untersuchten Lösungsmittel bedeutend erweitert und in allen Fällen eine Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstensionen von der Natur der Lösungsmittel ergeben. Zu dem gleichen Resultat können wir übrigens auf rein

1) H. C. Jones, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **14**. p. 346. 1894.

2) L. Kahlenberg, *Journ. Phys. Chem.* **3**. p. 379. 1899 und **4**. p. 709. 1900.

chemischem Wege gelangen, da wir das chemische Verhalten der Elemente gegen ein Lösungsmittel immer als eine Folge ihrer elektrolytischen Lösungstensionen gegen dieses Lösungsmittel auffassen können, und da es bekannt ist, daß sich die einzelnen Elemente gegen verschiedene Lösungsmittel sehr verschieden verhalten.

Versuche, die elektrolytischen Spannungsreihen und die Werte der einzelnen Lösungstensionen mit irgend welchen anderweitig bekannten Eigenschaften des betreffenden, aus einem chemischen Element und einem Lösungsmittel zusammengesetzten Systems in Beziehung zu bringen, sind bisher, wenigstens mit klarer Erkenntnis der Sachlage, überhaupt nicht gemacht worden. Jedoch liegen einige Tatsachen vor, die einen Versuch in dieser Richtung als aussichtsreich erscheinen lassen. Vor allem ist hier die Entdeckung Ritters zu nennen, daß die Reihenfolge der Metalle in der Voltaschen, oder, wie wir präziser sagen können, in der Wasserspannungsreihe zusammenzufallen scheint mit der Reihenfolge ihrer chemischen Verwandtschaften zum Sauerstoff. Seit dieser nunmehr über 100 Jahre alten Entdeckung Ritters hat man zwischen der Reihenfolge der Verwandtschaften der Metalle zum Sauerstoff und ihrer Stellung in der Wasserspannungsreihe nicht nur irgend einen ursächlichen Zusammenhang vermutet, sondern in ihnen sogar kurzer Hand eine Identität gesehen. Trotzdem aber ist es bis heute noch nicht gelungen, das immerhin auffällig nahe Zusammenfallen dieser Verwandtschafts- und Spannungsreihe in einer exakten Weise zu erklären.

Ganz analog, wie die Wasserspannungsreihe der metallischen Elemente ihren Verwandtschaften zum Sauerstoff parallel geht, so entspricht für das gleiche Lösungsmittel die Spannungsreihe der nichtmetallischen Elemente: S, J, Br, Cl, F der Reihenfolge ihrer Verwandtschaften zum Wasserstoff. Es läßt sich jedoch ohne weiteres zeigen, daß ein so ganz direkter Zusammenhang zwischen diesen Verwandtschafts- und Spannungsreihen nicht vorhanden ist, und daß zwischen ihnen keinesfalls eine Identität besteht. Zunächst ist es schwierig, eine Erklärung dafür zu finden, weshalb für einige Elemente ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff, für andere die zum Wasserstoff für ihre Stellung in der Wasserspannungsreihe ausschlaggebend ist.

Aber auch bei diesem doppelten Einteilungsprinzip ist es nicht möglich, alle chemischen Elemente in die Spannungsreihe einzuordnen, wie man leicht sieht, wenn man etwa die Elemente As, B, P, N, C nach ihren Verwandtschaften zum Sauerstoff bezüglich zum Wasserstoff in die Spannungsreihe einzuordnen versucht. Bei einigen dieser Elemente ist es schon schwierig zu entscheiden, ob man sie zu den „metallischen“ oder den „nichtmetallischen“ Elementen rechnen soll, da zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen keineswegs ein scharf definierter Unterschied besteht. Aber wie man auch entscheiden mag, man gelangt stets zu Resultaten, die zu der Erfahrung in scharfem Gegensatz stehen. Denn die soeben angeführten Elemente haben gegen Wasser überhaupt keine merkbare elektrolytische Lösungstension, obwohl sie sowohl zum Sauerstoff, wie zum Wasserstoff ziemlich erhebliche Verwandtschaften besitzen. Es folgt hieraus, daß weder die Affinität der metallischen Elemente zum Sauerstoff noch die der nichtmetallischen zum Wasserstoff die Stellung dieser Elemente in der Wasserspannungsreihe allein bestimmen kann, sondern daß notwendig andere Faktoren gleichzeitig berücksichtigt werden müssen.

Wir werden im folgenden den Nachweis führen, daß die elektrolytische Lösungstension irgend eines Elementes gegen irgend ein Lösungsmittel durch die Differenz seiner Affinitäten zu den Komponenten dieses Lösungsmittels bedingt ist, daß also z. B. die Stellung der Elemente in der Wasserspannungsreihe von dem Betrage der Differenz ihrer Affinitäten zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff abhängt. Der Gang der Rechnung, der zunächst über eine Reihe von Voruntersuchungen führen muß, ergibt zugleich bestimmte Ausdrücke für die Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen, wobei wir die Verbindung eines Elementes mit dem kathodischen Bestandteil des Lösungsmittels ganz allgemein als Säure und die mit dem anodischen als Base bezeichnen wollen. Der Übersichtlichkeit halber entwickeln wir die Rechnungen für den denkbar einfachsten Fall eines aus zwei einwertigen Elementen gebildeten Lösungsmittels und eines dritten ebenfalls einwertigen Elementes, dessen elektrolytische Lösungstension gegen das aus den beiden ersten Elementen gebildete Lösungsmittel berechnet werden soll. Voraussetzung ist hierbei zunächst, daß

das Lösungsmittel selbst elektrolytisch dissoziiert ist, da wir in einem anderen Falle nicht von einer elektrolytischen Lösungstension sprechen könnten. Die Bedeutung dieser Voraussetzung und die Änderungen, die eintreten, wenn sie nicht oder nur teilweise erfüllt ist, werden wir weiter unten näher diskutieren. Es sei noch bemerkt, daß die Abhandlung in drei Hauptteile angeordnet ist, in denen die Gleichungen getrennt numeriert sind.

## I.

## Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase des reinen Lösungsmittels.

Es sei gegeben ein Lösungsmittel ( $KA$ ), das nach der Gleichung  $K + A = (KA)$  aus den beiden Komponenten  $K$  und  $A$  zusammengesetzt ist. Über dem Lösungsmittel befinde sich sein gesättigter Dampf, so daß die chemischen Potentiale der ungespaltenen Verbindung ( $KA$ ) in Gas- und Flüssigkeitsphase einander gleich sind:

$$(1) \quad \mu(KA)_g = \mu(KA)_f.$$

Hierin bedeute  $\mu$  das Zeichen für die chemischen Potentiale und  $g$  und  $f$  die Gas- bez. Flüssigkeitsphase.

In beiden Phasen befinde sich die Verbindung ( $KA$ ) im Gleichgewicht mit ihren Spaltungsprodukten. In der Gasphase sei eine gewöhnliche, in der Flüssigkeitsphase dagegen eine elektrolytische Dissoziation vorhanden. Die entsprechenden Gleichgewichte sind durch die Gleichungen gegeben:

$$(2) \quad \mu(K) + \mu(A) = \mu(KA)_g,$$

$$(3) \quad \mu(\bar{K}) + \mu(\bar{A}) = \mu(KA)_f.$$

Da wir die Gültigkeit der Gas- und des Massenwirkungsgesetzes voraussetzen, können wir diese Gleichungen auch in folgender Form schreiben:

$$(2a) \quad c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA),$$

$$(3a) \quad C(\bar{K}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k'_1 = C(KA).$$

Hierin bedeutet  $C(KA)$  die aktive Menge des Lösungsmittels, da man bei einer Flüssigkeit von einer Konzentration schlecht hin nicht sprechen kann; im übrigen bedeuten  $c$  und  $C$  die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in der Gas- bez. Flüssig-

keitsphase und  $k_1$  und  $k_1'$  die Affinitätskonstanten der betreffenden Reaktionen.

Die Bedingung, daß in der Flüssigkeitsphase keine gewöhnliche, sondern eine elektrolytische Dissoziation vorhanden sein soll, findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$(4) \quad C(\overset{+}{K}) = C(\bar{A}).$$

Diese Bedingungsgleichung besagt, daß die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase nicht einzeln, sondern nur gemeinsam und in äquivalenten Mengen in die Lösung gebracht oder aus ihr entfernt werden können, was wir mit anderen Worten damit ausdrücken können, daß zwischen ihnen eine binär-äquivalente Koppelung besteht.

Aus (1) bis (3) folgt:

$$(5) \quad \mu(K) + \mu(A) = \mu(\overset{+}{K}) + \mu(\bar{A}).$$

Da sich nach Gleichung (4) die Konzentrationen der Ionen  $\overset{+}{K}$  und  $\bar{A}$ , und damit ihre chemischen Potentiale nur in dem gleichen Sinne ändern können, so ergibt sich, daß, sobald der Gleichung (5) in irgend einer Weise genügt ist, zwischen beiden Phasen kein weiterer Austausch der Komponenten stattfinden kann, so daß Gleichung (5) die Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Phasen darstellt.

Wenn die Bedingungsgleichung (4) nicht vorhanden wäre, wenn also auch in der Flüssigkeitsphase nur eine gewöhnliche Dissoziation vorliegen würde, so wäre nur dann Gleichgewicht zwischen beiden Phasen vorhanden, wenn die chemischen Potentiale der beiden Komponenten  $K$  und  $A$  nach dem Verteilungssatze<sup>1)</sup> in jeder der beiden Phasen gleiche Werte besäßen:

$$(6) \quad \begin{cases} \mu(K)_g = \mu(K)_f, \\ \mu(A)_g = \mu(A)_f. \end{cases}$$

Sobald aber die Bedingungsgleichung (4) in der einen Phase aufrecht erhalten bleiben muß, stellt Gleichung (6) einen zwar möglichen aber keineswegs mehr notwendigen Spezialfall der durch Gleichung (5) gegebenen Gleichgewichtsbedingung dar. Dasselbe gilt, wenn im Falle elektrolytischer Lösungen

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 110. 1891.

Gleichung (4) die allgemeinere Fassung annimmt: Summe der Kationen gleich Summe der Anionen. Denn das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation bedeutet immer eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte, so daß in einer Phase mit elektrolytischer Dissoziation die chemischen Potentiale aller Spaltungsprodukte nur in demselben Sinne geändert werden können. Wir gelangen somit zu dem allgemeinen Resultat: Im Falle der Verteilung einer Verbindung zwischen zwei Phasen, bei dem in der einen Phase eine gewöhnliche, in der anderen eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, besteht zwischen beiden Phasen Gleichgewicht, wenn die chemischen Potentiale der ungespaltenen Verbindung und die Summen der chemischen Potentiale ihrer Komponenten in beiden Phasen gleiche Werte besitzen.

Bedeutung der für das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation charakteristischen Bedingungsgleichung:  
Summe der Kationen gleich Summe der Anionen.

Über die Bedeutung der Gleichung (4), die im Falle, daß nicht ein reines Lösungsmittel, sondern eine Lösung vorliegt, die allgemeinere Form annimmt: „Summe der Kationen gleich Summe der Anionen“, müssen noch einige Worte gesagt werden. Diese Bedingungsgleichung setzt das Vorhandensein irgend welcher Kräfte voraus, die sie aufrecht erhalten. Ob diese Kräfte elektrischer oder irgend welcher anderer Art sind, ist dabei für das Bestehen dieser Bedingungsgleichung an sich völlig belanglos. Wenn uns nun die Natur dieser Kräfte vorläufig auch noch unbekannt ist (vgl. p. 309), so können wir doch eines über sie mit Sicherheit aussagen, nämlich, daß sie nicht unendlich groß sein können. Für den Fall, daß Gleichung (6) als Spezialfall der Gleichung (5) erfüllt ist, besteht zwischen beiden Phasen für keines der beiden Spaltungsprodukte ein Potentialunterschied, so daß bei einem eventuellen Transport dieser Spaltungsprodukte aus der einen Phase in die andere keine Arbeit gewonnen werden könnte.

Wenn Gleichung (6) nicht erfüllt ist, so sind bezüglich beider Stoffe Potentialunterschiede zwischen beiden Phasen vorhanden, und es könnte demnach bei ihrem Ausgleich eine gewisse Arbeit gewonnen werden, deren Betrag von der Größe

dieser Potentialunterschiede abhängen würde. Durch das Bestehen der Bedingungsgleichung (4) wird jedoch der Ausgleich der nach Gleichung (5) bestehenden Potentialunterschiede verhindert. Da die Kräfte, welche Gleichung (4) bedingen, einen endlichen Betrag nicht überschreiten können, so muß zwischen ihnen und den Kräften, welche die Gleichheit der Potentiale der einzelnen Komponenten in beiden Phasen bewirken wollen, ein gewisser Ausgleich stattfinden. Je nach dem Verhältnis dieser beiden Kräfte muß somit eine mehr oder weniger erhebliche Abweichung von Gleichung (4) vorhanden sein, und nur im Falle der Gültigkeit von Gleichung (6) kann diese Abweichung gleich Null werden. Gleichung (4) hat somit nur den Charakter einer Grenzbedingung, und die Summe der positiven Spaltungsprodukte braucht der Summe der negativen nur mit einer gewissen Annäherung gleich zu sein.

Für unsere folgenden Betrachtungen setzen wir zunächst voraus, daß die vorhandenen Abweichungen von Gleichung (4) so gering sind, daß wir sie, wie es z. B. bei wässrigen Lösungen von gewöhnlicher Temperatur nach der Erfahrung zutrifft, praktisch vernachlässigen können. Die Gleichgewichtsverhältnisse, die der zunehmenden Ungültigkeit von Gleichung (4) entsprechen, werden wir im Abschnitt III erörtern.

Definition des Begriffes der elektrolytischen Lösungs-  
oder Verteilungskonstanten sowie neue Formulierung der  
Gleichgewichtsbedingung (5).

Da die Gasgesetze nach Voraussetzung gültig sind, so können wir die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten durch folgende Ausdrücke ersetzen:

$$(7) \quad \begin{cases} \mu(K) = R T \ln c(K) - k_{(K)}, \\ \mu(A) = R T \ln c(A) - k_{(A)}, \\ \mu(\overset{+}{K}) = R T \ln c(\overset{+}{K}) - k_{(K)}^+, \\ \mu(\bar{A}) = R T \ln c(\bar{A}) - k_{(A)}^-, \end{cases}$$

Hierin bedeuten  $k_{(K)}$ ,  $k_{(A)}$ ,  $k_{(K)}^+$  und  $k_{(A)}^-$  Konstante, welche den betreffenden Stoffen in den betreffenden Phasen charakteristisch sind. Wir setzen weiter:



$$(8) \quad \begin{cases} k_{(K)}^+ - k_{(K)}^- = R T \ln P_K, \\ k_{(A)}^+ - k_{(A)}^- = R T \ln P_A. \end{cases}$$

Hierin bedeuten  $P_K$  und  $P_A$  zwei neue sowohl von den betreffenden Stoffen wie von der Beschaffenheit beider Phasen abhängende Konstante.

Wenn wir nunmehr die Gültigkeit der Gleichung (4) berücksichtigen, nach der ein Transport der Stoffe  $K$  und  $A$  aus der einen Phase in die andere nur in äquivalenten Mengen stattfinden kann, so folgt aus Gleichung (5) die Gleichung:

$$(5a) \quad R T \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C_K^+} = - R T \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C_A^-}.$$

Diese Gleichung stellt natürlich nichts anderes dar als eine besondere Form der Gleichung (5). Man sieht, daß die einzelnen Ausdrücke in dieser Gestalt mit der bekannten Nernst'schen Formel nahe zusammenfallen. Der einzige Unterschied ist nur der, daß Nernst<sup>1)</sup> seine Formel auf feste Stoffe bezieht, wobei er den Ausdruck  $P_{(K)} \cdot c(K)$  in eine Konstante zusammenfassen konnte, der er den Namen der elektrolytischen Lösungstension des betreffenden Stoffes gegeben hat. Die obige Form trägt der variablen Konzentration der Stoffe Rechnung, und in Analogie mit den gewöhnlichen Verteilungskonstanten können wir  $P_K$  und  $P_A$  als elektrolytische Verteilungs- oder auch Lösungskonstante bezeichnen.<sup>2)</sup>

Der Gang der Ableitung zeigt, daß die elektrolytischen Verteilungskonstanten in gleicher Weise wie die gewöhnlichen Verteilungskonstanten sowohl von der Natur des zu verteilenden Stoffes wie von der Beschaffenheit beider Phasen abhängen. Für den Fall, daß wir nur die Flüssigkeitsphase variieren, und als andere Vergleichsphase stets die Gasphase wählen, hängen die relativen Werte der Verteilungskonstanten nur von zwei Faktoren ab, von der Natur des zu verteilenden Stoffes und von der Beschaffenheit der Flüssigkeitsphase. Dieser Fall liegt vor, wenn wir in der gewöhnlichen Weise das elektrolytische Potential eines Stoffes gegen ein gegebenes Lösungs-

1) W. Nernst, l. c.

2) Vgl. V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 31. p. 69. 1899.

mittel bestimmen. Daß eine Variation des Lösungsmittels verschiedene Werte der Konstanten ergibt, ist hiernach natürlich ebenso wahrscheinlich, als daß ein Stoff gegen verschiedene Lösungsmittel verschiedene Löslichkeiten zeigt.

Nach dem Verteilungssatze ist die Verteilungskonstante eines Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel von der Gegenwart anderer Stoffe unabhängig. Nernst hat darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß dieser Satz auch für die elektrolytischen Verteilungskonstanten gültig ist, da wir z. B. für das Potential des Silbers gegen wässrige Silbernitrat, -chlorid oder Acetatlösungen bei gleichen Silberionenkonzentrationen gleiche Werte finden. Dies gilt jedoch nur insoweit, als die Zusätze die Natur des Lösungsmittels nicht oder wenigstens nicht in praktisch merklicher Weise ändern. In welcher Weise wir eine solche Änderung der Natur eines Lösungsmittels exakt formulieren können, wissen wir vorläufig nicht, aber die Existenz solcher nur durch eine Änderung des Lösungsmittels zu erklärender Löslichkeitsbeeinflussungen ist experimentell sichergestellt.<sup>2)</sup> Das gleiche gilt für die elektrolytischen Verteilungskonstanten, und der Verfasser hat an anderer Stelle einige Fälle zusammengestellt, in denen die durch Zusätze fremder Stoffe bewirkten Potentialänderungen nur durch die Annahme einer Änderung der Natur des Lösungsmittels erklärt werden können.<sup>3)</sup> Abweichungen dieser Art treten jedoch nur in konzentrierteren Lösungen auf, und wir setzen im folgenden voraus, daß wir es nur mit verdünnten Lösungen zu tun haben, in denen eine Änderung der Natur des Lösungsmittels nicht in merklicher Weise vorhanden ist.

Über den absoluten Nullpunkt und die Festsetzung eines praktischen Nullpunktes für die folgenden Untersuchungen.

Das Bestehen der Bedingungs Gleichung (4) oder allgemein das Vorhandensein der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte in der Flüssigkeitsphase bringt es mit sich, daß wir auf keine experimentelle Weise die Arbeit ermitteln

1) W. Nernst, l. c.

2) Vgl. u. a. G. Geffcken, Zeitschr. f. phys. Chem. 49. p. 257. 1904.

3) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29. p. 428. 1902.

können, die dem Transport einer einzelnen Komponente aus der einen in die andere Phase entspricht, sondern daß wir stets nur die Arbeit bestimmen können, die dem gleichzeitigen Transport äquivalenter Mengen beider Komponenten entspricht. Andererseits bedingt die binär-äquivalente Koppelung, daß wir diese Arbeit direkt als elektrische Energie messen können. Wenn es sich z. B. um den vorhin betrachteten Fall der aus einem reinen Lösungsmittel und ihren Spaltungsprodukten bestehenden beiden Phasen handelt, und wir uns zwei aus den Stoffen  $K$  und  $A$  von den gegebenen Konzentrationen gebildete Elektroden und die flüssige Verbindung ( $KA$ ) als elektrolytischen Leiter denken, so erhalten wir die der Bildung der flüssigen Verbindung ( $KA$ ) aus den Komponenten  $K$  und  $A$  bei den gegebenen Konzentrationen dieser Spaltungsprodukte entsprechende Arbeit in der Form:

$$(9) \quad W = e \cdot f = RT \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{c \bar{K}} + RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{c \bar{A}}.$$

Hierin bedeutet  $e$  die elektromotorische Kraft und  $f$  die Faradaysche Konstante.

Wir sehen aus dieser Gleichung, daß die elektrolytischen Verteilungskonstanten  $P_K$  und  $P_A$  bei gleichen Konzentrationen der beiden Stoffe in der Gas- sowohl wie in der Flüssigkeitsphase den Teil der Arbeit bestimmen, der bei ihrer Vereinigung zu flüssigem ( $KA$ ) von  $K$  und  $A$  einzeln geleistet wird. Da es, wie schon bemerkt, experimentell unmöglich ist, den Arbeitsanteil eines dieser Stoffe, und damit die Werte von  $P_K$  und  $P_A$  einzeln zu bestimmen, so können wir stets eine dieser beiden Konstanten willkürlich wählen und nach ihr die andere so bestimmen, daß die Gesamtarbeit  $W$  ungeändert bleibt, ohne daß es auf einem direkten experimentellen Wege möglich wäre, zu beweisen, daß die gewählten Konstanten den Tatsachen nicht entsprechen.

Es gibt jedoch einige indirekte Methoden, die einen Schluß auf die Absolutwerte dieser Verteilungskonstanten zulassen. Ein näheres Eingehen auf diese Methoden würde an dieser Stelle zu weit führen, und wir wollen hier nur eine bisher wohl noch nicht gemachte Überlegung anstellen, die gleichfalls einen Schluß auf die Absolutwerte der Verteilungs-

konstanten gestattet. Die Arbeit  $W$  wird offenbar durch die Vereinigung der beiden Komponenten  $K$  und  $A$  zu flüssigem ( $KA$ ) erzeugt. Es ist nun sehr plausibel anzunehmen, oder nach dem Prinzip der Gleichheit von Aktio und Reaktio sogar selbstverständlich, daß beide Komponenten, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt, gleiche Teile der Gesamtarbeit leisten. Dies aber würde die Gleichheit von  $P_K$  und  $P_A$  bedingen:

$$(10) \quad P_K = P_A.$$

Ganz allgemein würde aus dieser Betrachtung folgen, daß die Komponenten einer Verbindung gegen eine aus dieser Verbindung ohne weitere Zusätze gebildete Flüssigkeitsphase gleiche elektrolitische Verteilungskonstanten besitzen.

Sobald wir diesen Schluß als berechtigt anerkennen, gelangen wir zu folgendem Ergebnis über die Lage des absoluten Nullpunktes. Aus Gleichung (5a) folgt, daß die Spaltungsprodukte gegen die Flüssigkeitsphase das Potential Null geben, wenn der Gleichung genügt ist:

$$(11) \quad R T \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C \bar{K}} = - R T \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C \bar{A}} = 0,$$

d. h. wenn:

$$(11a) \quad \frac{P_K \cdot c(K)}{C \bar{K}} = \frac{P_A \cdot c(A)}{C \bar{A}} = 1.$$

Da nun die Gleichheit der Ionenkonzentrationen  $\bar{K}$  und  $\bar{A}$  aus (4), die der elektrolitischen Lösungskonstanten  $P_K$  und  $P_A$  aus (10) folgt, so ergibt sich, daß das Potential Null erreicht ist, wenn:

$$(12) \quad c(K) = c(A).$$

Das in den Gleichungen (10) bis (12) enthaltene Resultat besagt in Worten: Bei einem aus einem reinen elektrolitisch dissoziierten Lösungsmittel, seinem gesättigten gewöhnlich dissoziierten Dampf und den mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Spaltungsprodukten gebildeten System besteht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase das Potential Null, sobald in der Gasphase die Konzentrationen der beiden Spaltungsprodukte einander gleich sind.

Für Wasser liegt der auf diese Weise definierte Nullpunkt des Potentials um ungefähr 0,35 Volt nach der nega-

tiven Seite von dem Potential einer Wasserstoffelektrode in normaler Wasserstoffionenkonzentration entfernt, denn die Wasserstoffionenkonzentration in reinem Wasser ist nur ungefähr  $1 \cdot 10^{-7}$  normal, und der Partialdruck des Wasserstoffs in reinem Wasserdampf beträgt nur etwa  $1 \cdot 10^{-25}$  Atm. Es mag noch bemerkt werden, daß dieser Nullpunkt nur um einige Hundertstel Volt von dem Nullpunkt entfernt liegt, zu dem kürzlich Billitzer<sup>1)</sup> auf experimentellem Wege gelangt ist.

Wir wollen uns an dieser Stelle jedoch nicht in eine Diskussion über die Berechtigung des in obiger Weise definierten Nullpunktes einlassen, sondern für unsere folgenden Betrachtungen, für die die Wahl eines anderen Nullpunktes nur das Hinzutreten einer Konstanten bedeuten würde, einfach festsetzen, daß wir für jedes gegebene Lösungsmittel dasjenige Potential zum Nullpunkt wählen, das einer in das reine Lösungsmittel getauchten Elektrode entspricht, welche sich mit einer die Spaltungsprodukte des Lösungsmittels in gleichen Konzentrationen enthaltenden Gasphase im Gleichgewicht befindet.

Bezüglich der Absolutwerte von  $P_K$  und  $P_A$  folgt aus den Gleichungen (10) und (11a):

$$(13) \quad P_K = P_A = \sqrt{\frac{C_K^+ \cdot C_A^-}{c(K) \cdot c(A)}},$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (2a) und (3a):

$$(14) \quad P_K = P_A = \sqrt{\frac{C(KA) \cdot k_1}{c(KA) \cdot k_1'}}.$$

Wir werden später sehen, daß beim Fehlen dissoziierender Kräfte in der Flüssigkeitsphase die Gleichung besteht:

$$\frac{C(KA)}{c(KA)} = \frac{k_1}{k_1'}.$$

Wenn nun die aktive Menge eines Lösungsmittels seinem Dampfdruck nicht nur proportional, sondern gleich zu setzen wäre, so würden wir das Resultat erhalten, daß die elektrolytischen Lösungskonstanten der Komponenten eines Lösungsmittels gleich 1 sind:

$$P_K = P_A = 1.$$

1) J. Billitzer, Ann. d. Phys. 11. p. 902. 1903.

Experimentelle Daten, die es gestatteten, aus den Gleichungen (13) und (14) die elektrolytischen Lösungskonstanten  $P_K$  und  $P_A$  zu berechnen, liegen bisher nicht vor; doch werden wir kaum fehl gehen, wenn wir annehmen, daß ihre Werte von 1 nicht sehr verschieden und eventuell sogar gleich 1 sind.

Einfluß der sogenannten neutralen Löslichkeit der Bestandteile der Gasphase auf die gewonnenen Gleichgewichtsbedingungen.

Wir wissen, daß Jod, um ein bestimmtes Beispiel zu nehmen, gegen Wasser nicht nur eine elektrolytische, sondern auch eine gewöhnliche, sogenannte neutrale Löslichkeit besitzt. Theoretisch werden wir annehmen müssen, daß dasselbe von jeder beliebigen Kombination von Element und Lösungsmittel gilt, wenn auch die praktischen Werte der betreffenden neutralen Löslichkeiten in vielen Fällen unmeßbar klein sind. Wir wollen nun untersuchen, inwiefern die Mitberücksichtigung dieser neutralen Löslichkeiten die vorhin aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase verändert.

Es ist zunächst zu bemerken, daß für die neutral gelösten Stoffe das Henrysche Gesetz und der Verteilungssatz gelten, so daß zwischen ihnen und den betreffenden Stoffen in der Gasphase Gleichgewicht besteht, wenn die chemischen Potentiale aller einzelnen Komponenten der Gasphase gleiche Werte haben, wie die chemischen Potentiale der entsprechenden neutral gelösten Stoffe in der Flüssigkeitsphase. Hieraus ergibt sich, daß die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den neutral gelösten Stoffen und den elektrolytischen Spaltungsprodukten der Flüssigkeitsphase genau die gleiche Gestalt haben, wie die vorhin entwickelten zwischen den letzteren und den Bestandteilen der Gasphase.

Es bedeutet dies, daß derartige neutrale Lösungen, wie also auch eine wässrige Jod- oder Wasserstofflösung, in elektrischer Beziehung kein homogenes einphasiges, sondern ein inhomogenes zweiphasiges Gebilde darstellen, und es ist ja bekannt, daß neutral gelöstes Jod oder neutral gelöster Wasserstoff in einer wässrigen Lösung dieselben reduzierenden Kräfte ausüben, d. h. gegen das Lösungsmittel dieselbe elektrolytische

Lösungstension besitzen, wie die betreffenden Komponenten der Gasphase, mit denen sie nach dem Henryschen Gesetz im Verteilungsgleichgewicht stehen.

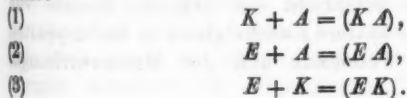
Die Mitberücksichtigung der neutral gelösten Stoffe würde somit dasselbe bedeuten, als wenn noch eine dritte Phase mit gewöhnlicher Dissoziation vorhanden wäre, die mit der Gasphase im Verteilungsgleichgewicht stünde; sie bedingt daher keine Änderung der Form der Gleichgewichtsbedingung zwischen Gasphase und der elektrolytischen Dissoziation der Flüssigkeitsphase, vorausgesetzt natürlich, daß die neutrale Löslichkeit nicht etwa den Eintritt neuer Reaktionen wie z. B. die Bildung von Trijodionen, bedingt. Neutral gelöste Stoffe haben somit auf die Werte der elektrolytischen Lösungskonstanten keinen Einfluß, und für den Zweck der vorliegenden Abhandlung können wir somit die neutralen Löslichkeiten unberücksichtigt lassen. Über den Unterschied zwischen neutraler und elektrolytischer Löslichkeit vgl. überdies die Anmerkung p. 311.

## II.

Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase, wenn außer den beiden Komponenten des Lösungsmittels ein dritter Stoff  $E$  vorhanden ist.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Bedingungen des Gleichgewichtes in der Gas- und der Flüssigkeitsphase und zwischen ihnen beiden für den Fall zu entwickeln, daß sich außer den beiden Komponenten des Lösungsmittels noch ein dritter Stoff  $E$  an dem Gleichgewicht beteiligt. Um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, nehmen wir an, daß sich nur die drei möglichen einwertigen Verbindungen ( $KA$ ), ( $EA$ ) und ( $EK$ ) bilden. Wir werden später sehen, daß sich die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen sehr einfach gestaltet.

In der Gasphase liege eine gewöhnliche Dissoziation vor. Wenn wir nun zu den Komponenten des Lösungsmittels  $K$  und  $A$  den Stoff  $E$  hinzufügen, so finden in ihr folgende Reaktionen statt:



In der Flüssigkeitsphase sei die Dissoziation eine elektrolitische, d. h. in ihr gelte die Bedingungsgleichung: Summe der Kationen gleich Summe der Anionen. Je nachdem sich nun der Stoff  $E$  als Kation oder als Anion löst — wir wissen vorläufig nicht, wovon dies abhängt — muß in der Flüssigkeitsphase eine der folgenden Gleichungen erfüllt sein:

$$(4) \quad \begin{cases} \text{I. } C \overset{+}{E} + C \overset{+}{K} = C \bar{A}, \\ \text{II. } C \bar{E} + C \bar{A} = C \overset{+}{K}. \end{cases}$$

Wie vorhin ausgeführt, besitzen diese Gleichungen keine absolute Gültigkeit, sondern sind je nach den Umständen nur mit größerer oder kleinerer Annäherung erfüllt. Wir nehmen vorläufig an, daß diese Annäherung an Gleichung (4) so vollständig ist, daß wir die noch vorhandenen Abweichungen experimentell nicht nachweisen können.

In der Flüssigkeitsphase erfolgen somit die Reaktionen:

$$(5) \quad \overset{+}{K} + \bar{A} = (K A),$$

$$(6) \quad \begin{cases} \text{I. } \overset{+}{E} + \bar{A} = (E A), \\ \text{II. } \bar{E} + \overset{+}{K} = (E K). \end{cases}$$

Je nachdem  $E$  in dem gegebenen Lösungsmittel vorzugsweise als Kation oder als Anion gelöst ist, wird vorzugsweise die Reaktion (6) I. oder (6) II. stattfinden. Denn nach den über den Gültigkeitsbereich der Gleichung (4) gemachten Bemerkungen müssen theoretisch stets beide Reaktionen stattfinden; und es kann sich nur darum handeln, daß die eine Reaktion vor der anderen so bevorzugt ist, daß wir praktisch nur die eine nachweisen können. An späterer Stelle werden wir hierauf zurückkommen.

In beiden Phasen herrsche Gleichgewicht zwischen den ungespaltenen Verbindungen und ihren Spaltungsprodukten. Diesen Gleichgewichten entspricht das folgende System von Gleichungen, das wir für spätere Zwecke gleich in der doppelten Form der chemischen Potentiale und des Massenwirkungsgesetzes entwickeln:



$$\begin{array}{ll}
 (1a) & \mu(K) + \mu(A) = \mu(KA)_g, \\
 (2a) & \mu(E) + \mu(A) = \mu(EA)_g, \\
 (3a) & \mu(E) + \mu(K) = \mu(EK)_g, \\
 (4a) & \mu(\overset{+}{K}) + \mu(\bar{A}) = \mu(KA)_f, \\
 (5a) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \mu(\overset{+}{E}) + \mu(\bar{A}) = \mu(EA)_f, \\ \text{II. } \mu(\bar{E}) + \mu(\overset{+}{K}) = \mu(EK)_f, \end{array} \right. \\
 (1b) & c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA), \\
 (2b) & c(E) \cdot c(A) \cdot k_2 = c(EA), \\
 (3b) & c(E) \cdot c(K) \cdot k_3 = c(EK), \\
 (4b) & C(\overset{+}{K}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k_1' = C(KA), \\
 (5b) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } C(\overset{+}{E}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k_2' = C(EA), \\ \text{II. } C(\bar{E}) \cdot C(\overset{+}{K}) \cdot k_3' = C(EK). \end{array} \right.
 \end{array}$$

Wir setzen nunmehr voraus, daß bezüglich der ungespaltenen Verbindungen  $(KA)$ ,  $(EA)$  und  $(EK)$  zwischen beiden Phasen Verteilungsgleichgewicht herrsche, was durch folgende Gleichungen bedingt ist:

$$\begin{array}{ll}
 (7a) & \mu(KA)_g = \mu(KA)_f, \\
 (8a) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \mu(EA)_g = \mu(EA)_f, \\ \text{II. } \mu(EK)_g = \mu(EK)_f, \end{array} \right. \\
 (7b) & \frac{C(KA)}{c(KA)} = \alpha, \\
 (8b) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \frac{C(EA)}{c(EA)} = \beta, \\ \text{II. } \frac{C(EK)}{c(EK)} = \gamma. \end{array} \right.
 \end{array}$$

In den Gleichungen (7b) und (8b) bedeuten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die Verteilungskonstanten der Verbindungen  $(KA)$ ,  $(EA)$  und  $(EK)$  zwischen beiden Phasen. Von den Verbindungen  $(EA)$  und  $(EK)$  kann in der Flüssigkeitsphase stets nur die eine in größerer Konzentration vorhanden sein, während die Konzentration der anderen unmeßbar klein sein muß. Der theoretischen Gültigkeit der Gleichungen (8) I. und (8) II. wird hierdurch natürlich kein Abbruch getan.

Aus den Gleichungen (1a) bis (8a) folgt:

$$\begin{array}{ll}
 (9a) & \mu(K) - \mu(\overset{+}{K}) = -(\mu(A) - \mu(\bar{A})), \\
 (10a) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \mu(E) - \mu(\overset{+}{E}) = -(\mu(A) - \mu(\bar{A})), \\ \text{II. } \mu(K) - \mu(\overset{+}{K}) = -(\mu(E) - \mu(\bar{E})). \end{array} \right.
 \end{array}$$

Da in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, und in ihr somit die Spaltungsprodukte der Verbindungen  $(KA)$  und  $(EA)$  bez.  $(KA)$  und  $(EK)$  binär-äquivalent gekoppelt sind, so stellen nach unseren Ausführungen im vorigen Abschnitt die Gleichungen (7a) bis (10a) die not-

wendigen und zugleich hinreichenden Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase dar.

Wenn wir von dem Begriff der elektrolytischen Lösungskonstanten Gebrauch machen, können wir die Gleichungen (9a) bis (10a) in folgende dreifache Gleichung zusammenfassen:

$$(11) \quad \begin{cases} RT \ln \frac{P_{(K)} \cdot c(K)}{C_K^+} = - RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C_A^-} \\ = RT \ln \frac{P_+ \cdot c(E)}{C_E^+} = - RT \ln \frac{P_- \cdot c(E)}{C_E^-} \end{cases}$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir unter Benutzung der Gleichungen (1b) bis (8b):

$$(12) \quad \begin{cases} \text{I. } P_+ = \frac{1}{P_A} \cdot \frac{C_E^+ \cdot C_A^-}{c(E) \cdot c(A)}, \\ \text{II. } P_- = \frac{1}{P_K} \cdot \frac{C_K^+ \cdot C_E^-}{c(K) \cdot c(E)}, \end{cases}$$

$$(13) \quad \begin{cases} \text{I. } P_+ = \frac{1}{P_A} \cdot \frac{k_3}{k_3'} \beta, \\ \text{II. } P_- = \frac{1}{P_K} \cdot \frac{k_3}{k_3'} \gamma. \end{cases}$$

In diesen Gleichungen sind  $P_A$  und  $P_K$  für ein gegebenes Lösungsmittel konstante Größen. Ihre relativen Werte sind durch die Wahl des Nullpunktes des Potentials bestimmt, und nach dem von uns gewählten Nullpunkte sind sie einander gleich. Über ihre numerischen Werte liegen bisher keine Untersuchungen vor. Mit Bezugnahme auf unsere Ausführungen auf p. 297, und da es sich um Konstante handelt, die durch alle folgenden Rechnungen mitgeführt werden, für die also ohne sonstige Änderung der Ergebnisse jederzeit ein anderer, sich aus irgendwelchen Gründen ergebender Wert eingeführt werden kann, wollen wir sie gleich 1 setzen. Wir erhalten alsdann:

$$(14) \quad \text{I. } P_+ = \frac{k_3}{k_3'} \beta, \quad \text{II. } P_- = \frac{k_3}{k_3'} \gamma.$$

In den Gleichungen (14) I. und II. sind die elektrolytischen Verteilungskonstanten  $P_+$  bez.  $P_-$  als Funktionen dreier anderer

experimentell bestimmbarer und wohl definierter Größen dargestellt. In der Einleitung wurde das Ziel dieser Abhandlung dahin ausgesprochen, die elektrolytischen Verteilungskonstanten als Funktion der Verwandtschaften des betreffenden Elementes zu den Komponenten des Lösungsmittels darzustellen. Wenn wir also  $k_2$  und  $k_3$  als bekannt ansehen, so enthalten die Gleichungen (14) I. und II. noch je zwei Unbekannte, die Verwandtschaftskonstanten  $k_2'$  bez.  $k_3'$  und die Verteilungskonstanten  $\beta$  bez.  $\gamma$ . Wir werden im folgenden sehen, daß es möglich ist, auch diese Größen auf die Verwandtschaftskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  zurückzuführen.

Bevor wir zu den weiteren Untersuchungen übergehen, wollen wir aus den bisherigen Entwicklungen noch eine Folgerung ziehen, deren Bedeutung allerdings erst später völlig verständlich wird. Aus den Gleichungen (9a) bis (10a) ergibt sich unmittelbar die folgende:

$$(15) \quad \mu(E) - \mu(\bar{E}) = -(\mu(E) - \mu(\bar{E})).$$

In Worten bedeutet diese Gleichung, daß die Tendenz, mit der sich ein gegebenes Element in einem gegebenen Lösungsmittel als Kation löst, entgegengesetzt gleich ist der Tendenz, mit der es in diesem Lösungsmittel Anionen bildet. Wie schon bemerkt, werden wir hierauf zurückkommen.

Über das Verhältnis der Affinitätskonstanten  $k$  und  $k'$  einer zwischen zwei Phasen verteilten Verbindung, und über die Rolle der dissoziierenden Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation.

Es sei irgend eine aus zwei Komponenten bestehende Verbindung zwischen zwei Phasen verteilt. In beiden Phasen seien für die verteilte Verbindung und ihre Spaltungsprodukte die Gas- und das Massenwirkungsgesetz gültig. Der Dissoziationsgrad in der einen Phase sei  $x$ , der in der anderen  $x'$ ,  $k$  und  $k'$  seien die zugehörigen Affinitätskonstanten und die Verteilungskonstante der ungespaltenen Verbindung zwischen der zweiten und der ersten Phase sei gleich  $\partial$ .

Wenn wir ein Mol dieser Verbindung isotherm und reversibel aus der einen Phase in die andere transportieren, haben wir in der einen Phase die Arbeit  $(1+x)RT$  aufzuwenden, während wir in der anderen die Arbeit  $(1+x')RT$

gewinnen. Der Unterschied dieser beiden Arbeiten  $(x - x') RT$  rührt von der Verschiedenheit der dissoziierenden bez. assoziierenden Kräfte der beiden Phasen her, und sagt aus, wieviel Arbeit von diesen Kräften in der einen Phase mehr bez. weniger geleistet wird, wie in der anderen Phase. Wenn wir als Vergleichsphase stets die Gasphase wählen und annehmen, daß in ihr weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte vorhanden sind, so können wir für  $x' > x$  von einer dissoziierenden und für  $x' < x$  von einer assoziierenden Kraft der zweiten Phase sprechen. Für den Fall  $x' = x$  besitzt die zweite Phase somit weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte, und diesen Spezialfall wollen wir zunächst weiter behandeln.

Aus einer einfachen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in der Form des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes ergibt sich, daß für diesen Fall zwischen den Affinitätskonstanten  $k$  und  $k'$  und der Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verbindung die folgende einfache Beziehung besteht:

$$(16) \quad \frac{k}{k'} = \vartheta.$$

Diese Gleichung besagt in Worten, daß das Verhältnis der Affinitätskonstanten  $k$  und  $k'$  in zwei koexistierenden Phasen gleich ist dem reziproken Verhältnis der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in diesen beiden Phasen. Die Affinitätskonstante besitzt hiernach für den Fall, daß in keiner der beiden Phasen dissoziierende oder assoziierende Kräfte vorhanden sind, den kleineren Wert in der Phase, in der die Konzentration der ungespaltenen Verbindung die größere ist.

Da nun wohl in ausnahmslos allen Fällen, in denen in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, die Konzentration der ungespaltenen Verbindung in ihr um viele Zehnerpotenzen größer ist als in der koexistierenden Gasphase, so resultiert hieraus eine Verschiedenheit der Affinitätskonstanten um ebenso viele Zehnerpotenzen, ohne daß natürlich die Flüssigkeit irgendwelche dissoziierende Kräfte ausübte.

Es folgt hieraus, daß der Sprachgebrauch, nach dem man von dissoziierenden Kräften eines Lösungsmittels gegenüber einer bestimmten Verbindung allgemein dann spricht, wenn ihre Affinitätskonstante in der Flüssigkeitsphase einen kleineren

Wert besitzt als in der koexistierenden Gasphase, nicht ohne weiteres berechtigt ist. Wirkliche dissoziierende Kräfte liegen vielmehr erst dann vor, wenn der Quotient der Affinitätskonstanten größer ist als der reziproke Wert des Verhältnisses der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in beiden Phasen. In allen anderen Fällen aber handelt es sich um eine Folge des mehr oder weniger großen Lösungsvermögens des betreffenden Lösungsmittels und nicht um eine Wirkung etwaiger dissoziierender Kräfte.

Es fragt sich nun, ob wirkliche dissoziierende Kräfte im Sinne der obigen Definition überhaupt vorhanden sind, oder ob es sich nicht vielmehr nur um einen nicht gerade zweckmäßigen Sprachgebrauch handelt. Experimentell ist jedenfalls die Existenz wirklicher dissoziierender Kräfte irgend eines Lösungsmittels gegenüber irgend einer Verbindung bisher nicht nachgewiesen. Hiermit ist freilich noch nicht gesagt, daß dissoziierende Kräfte überhaupt nicht existieren; aber es muß betont werden, daß durch obige Betrachtung der wesentlichste Grund, aus dem man bisher auf ihre Existenz geschlossen hat, hinfällig geworden ist.<sup>1)</sup>

1) W. Nernst (Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 531. 1894 oder Lehrbuch III. Aufl. p. 365) betrachtet die Frage nach der Existenz dissoziierender Kräfte von einem anderen Gesichtspunkte. Er geht davon aus, daß bei der Annahme, daß die Spaltungsprodukte der Verbindungen elektrisch geladen seien, die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums *ceteris paribus* den gegenseitigen Abstand der Spaltungsprodukte verändern müsse. Mit einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums werden gleichzeitig „die anderweitigen ihrer Natur nach unbekannten Kräfte“ eine Änderung erfahren, die bei der Dissoziation einer Verbindung noch außer den elektrostatischen Kräften eine Rolle spielen. Nernst hält es für möglich, daß diese letzteren Kräfte in der kinetischen Energie der Komponenten der Moleküle zu suchen seien, und da er von der Existenz der dissoziierenden Kräfte und ihrer Parallelität mit der Dielektrizitätskonstanten der Medien als einer Tatsache ausgeht, so schließt er, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels, gelöste Stoffe in ihre Ionen zu spalten, der Größe seiner Dielektrizitätskonstanten parallel gehe. Man sieht, und Nernst weist selbst darauf hin, daß dieser Schluß kein zwingender ist, denn über die Größe der Änderungen, welche die angenommene kinetische Energie der Spaltungsprodukte mit dem Zustande eines Mediums erfährt, vermögen wir bisher keine anderweitig gestützten Aussagen zu machen. Somit vermag diese Betrachtung auch keinen Beweis für die Existenz dissoziierender Kräfte zu liefern. Für spätere

Der einzige Fall, in dem bisher die Dissoziation einer Verbindung in zwei verschiedenen Phasen untersucht worden ist, und in dem es sich in beiden Phasen um denselben Dissoziationsvorgang handelt, bezieht sich auf das Stickstofftetroxyd. Es handelt sich hier freilich nicht um eine elektrolytische, sondern um eine gewöhnliche Dissoziation, aber die vorstehenden Ausführungen beziehen sich ganz allgemein auf Dissoziationsvorgänge überhaupt. Die Dissoziation des Stickstofftetroxyds ist im Gasraum wie in Lösungen von Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln untersucht worden. Die Dissoziationskonstante in der Gasphase, die dem reziproken Werte der von uns benutzten Affinitätskonstanten entspricht, ergab sich nach Messungen von E. und L. Natanson bei  $0^{\circ}$  zu ungefähr  $1,6 \cdot 10^{-4}$ . Für die gleiche Temperatur ergaben Untersuchungen von Cundall für Lösungen in Chloroform eine Dissoziationskonstante von  $1,5 \cdot 10^{-6}$ . Angaben über die Verteilung des Stickstofftetroxyds zwischen Gas- und Chloroformphase liegen nicht vor, doch zeigen einfache Handversuche, daß die Gleichgewichtskonzentration des Stickstofftetroxyds in der Chloroformphase sehr viel größer ist als in der Gasphase. Es ergibt sich somit, daß das Chloroform auf das Stickstofftetroxyd keine dissoziierenden, sondern sogar recht bedeutende assoziierende Kräfte ausübt. Ob diese Kräfte ihre Ursache in Abweichungen von den Gasgesetzen oder in dem Eintritt von Verbindungen mit dem Lösungsmittel haben, ist vorläufig nicht zu entscheiden, da die vorliegenden kalorimetrischen Untersuchungen von Cundall für diesen Zweck zu ungenau sind. Beide Ursachen der assoziierenden Kräfte müßten sich dann natürlich darin äußern, daß das Verdünnungs-

Zwecke mag noch bemerkt werden, daß diese Betrachtung auch keinen greifbaren Aufschluß darüber liefert, welche Kräfte des Lösungsmittels es nun eigentlich sind, denen wir die Leistung der eventuellen Dissoziationsarbeiten zuzuschreiben hätten.

Was die als Tatsache angenommene Parallelität zwischen der Dielektrizitätskonstanten eines Lösungsmittels und seiner „sogenannten dissoziierenden Kraft“ anbetrifft, so können wir mit Rücksicht auf Gleichung (16) vermuten, daß es sich in Wirklichkeit nicht um eine Parallelität der Dielektrizitätskonstanten eines Lösungsmittels mit seiner dissoziierenden Kraft, sondern mit seinem Lösungsvermögen handelt. Wir werden später sehen, daß sich eine solche Parallelität in exakter Weise nachweisen läßt.

gesetz in der Chloroformphase keine exakte Gültigkeit besitzen könnte. (Bezüglich der Literatur vgl. Ostwald: Verwandschaftslehre p. 320 u. 600.)

Es drängt sich somit auch die Frage auf, ob es mit der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für gelöste Verbindungen zu vereinbaren ist, daß das Lösungsmittel auf sie wirkliche dissoziierende Kräfte ausübt. Ob es sich um eine gewöhnliche oder um eine elektrolytische Dissoziation handelt, ist hierbei unwesentlich, da sich die letztere von der ersteren nur durch eine Bedingungsgleichung unterscheidet, die in diese Betrachtungen nicht hineinspielt. Auf jeden Fall muß sich, wenn ein Lösungsmittel dissoziierende Kräfte ausübt, also Arbeit leistet, irgend ein Vorgang zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff oder irgend eine durch die Auflösung der Verbindung verursachte Veränderung des Lösungsmittels nachweisen lassen, die ein Äquivalent für die geleistete Arbeit darstellt. Welcher Art ein solcher Vorgang oder eine solche Veränderung des Lösungsmittels sein könnten, ist bisher nicht erörtert worden. Doch können wir sie uns kaum anders als eine Massenwirkung vorstellen, die von dem wechselseitigen Verhältnis der aktiven Menge des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes abhängig wäre. Alsdann aber könnte das Verdünnungsgesetz für die gelöste Verbindung keine Gültigkeit haben.

Der Verfasser neigt zu der Ansicht, daß wir in allen Fällen, in denen die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes in einer bestimmten Phase nachgewiesen ist, annehmen können, daß diese Phase auf gelöste Verbindungen keine dissoziierenden Kräfte ausübt. Alsdann aber würde sich Gleichung (16) als eine direkte Folge der Voraussetzung des Verdünnungsgesetzes für die gelösten Verbindungen ergeben. In diesem Sinne wollen wir Gleichung (16) im folgenden verwenden, wobei noch bemerkt werden mag, daß es sich in der vorliegenden Abhandlung ausschließlich um Lösungen von Säuren und Basen handelt, und daß für Säure- und Alkalilösungen in Wasser und in Ammoniak die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes mit vorzüglicher Genauigkeit nachgewiesen ist.

Für den Gang der folgenden Rechnungen wäre es im übrigen unwesentlich, wenn dissoziierende Kräfte, die die Gültig-

keit des Verdünnungsgesetzes nicht beeinträchtigten, dennoch existieren könnten. Gleichung (16) würde alsdann nur die Form annehmen:

$$(16a) \quad \frac{k}{k'} = \partial \cdot a,$$

worin  $a$  einen Faktor darstellte, der der dissoziierenden Kraft des betreffenden Lösungsmittels gegenüber der betreffenden Verbindung Rechnung trüge. Diese Konstante aber würde natürlich keine prinzipielle Änderung der weiteren Entwicklungen bedingen.

Kombination der Gleichungen (14) und (16):

Die Anwendung der Gleichungen (16) auf die Verteilung der Verbindungen ( $EK$ ) und ( $EA$ ) zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ergibt:

$$(16) \quad \text{I. } \frac{k_+}{k'_+} = \beta, \quad \text{II. } \frac{k_-}{k'_-} = \gamma.$$

Die Kombination der Gleichungen (14) und (16) führt weiter zu dem Resultat:

$$(17) \quad \text{I. } P_{+E} = \beta^2, \quad \text{II. } P_{-E} = \gamma^2.$$

Wir haben somit die elektrolytischen Verteilungskonstanten  $P_{+E}$  bez.  $P_{-E}$  als eine Funktion einer einzigen Unbekannten, nämlich der Verteilungskonstanten  $\beta$  bez.  $\gamma$  der ungespaltenen Verbindungen ( $EA$ ) bez. ( $EK$ ) dargestellt.

Was die Übereinstimmung dieses Resultates mit der Erfahrung anbetrifft, so ist sie für Wasser als Lösungsmittel evident. Beim Wasser entsprechen den Verbindungen ( $EA$ ) und ( $EK$ ) die Hydroxyl- bez. die Wasserstoffverbindungen der Elemente. Die Verteilungskonstanten  $\beta$  und  $\gamma$  sind somit unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades der betreffenden Verbindungen durch ihre Löslichkeiten gegeben. Zwischen den elektrolytischen Potentialen der betreffenden Elemente und den Löslichkeiten dieser Verbindungen besteht nun eine so auffallende Parallelität, daß sie schon verschiedentlich den Gegenstand von Untersuchungen gebildet hat. Die Löslichkeiten dieser Verbindungen sind am größten für diejenigen Elemente, die die größten elektrolytischen Lösungstensionen besitzen. Mit abnehmenden Lösungstensionen der Elemente nehmen die Löslich-



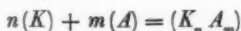
keiten ihrer Verbindungen ab, und bei den Elementen, die gegen Wasser praktisch elektrisch neutral sind, besitzen weder die Hydroxyde noch die Wasserstoffverbindungen eine nachweisbare elektrolytische Löslichkeit. Eine Zusammenstellung der Angaben der Löslichkeiten der Hydroxyde und der Wasserstoffverbindungen, soweit sie bis heute bekannt sind, und über die Größe der elektrolytischen Potentiale der betreffenden Elemente gibt G. Bodländer in seiner Arbeit: „Über Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten“<sup>1)</sup>, auf die der Verfasser hiermit hinweisen möchte. Für die Wasserstoffverbindungen der Halogene ist die Parallelität zwischen den Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verbindungen und ihren elektrolytischen Potentialen bisher nicht sichergestellt. In konzentrierteren Lösungen ist die Reihenfolge wahrscheinlich sogar eine umgekehrte; doch liegen hier zweifellos Abweichungen von den Gasgesetzen vor.<sup>2)</sup>

### III.

Untersuchung über die Natur der Kräfte, welche bei der elektrolytischen Dissoziation das Bestehen der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte.

Experimentell ist die elektrolytische Dissoziation durch eine elektrolytische Leitfähigkeit charakterisiert; thermodynamisch äußert sie sich in einer binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte. Wenn man nach der Ursache dieser binär-äquivalenten Koppelung fragt, so erhält man in der Regel die Antwort, daß diese in den elektrischen Ladungen der Spaltungsprodukte zu suchen sei. Aber diese Antwort ist nur eine Scheinantwort, und man erkennt leicht, daß die sich aus ihr notwendig ergebende Frage, weshalb sich die Spaltungsprodukte mit elektrischen Ladungen verbinden, im Grunde identisch ist mit der nach der Natur der Kräfte, die das Bestehen der binär-äquivalenten Koppelung bedingen.

Eine nach dem Schema:



gebildete Verbindung befindet sich nach dem Massenwirkungs-

1) G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 27. p. 55. 1898.

2) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 49. p. 70. 1904.

gesetz im Gleichgewicht mit ihren Spaltungsprodukten sobald der Gleichung genügt ist:

$$C(K)^n \cdot C(A)^m \cdot h = C(K_n A_m).$$

Wenn die Konzentration der ungespaltenen Verbindung ( $K_n A_m$ ) konstant ist, nimmt diese Gleichung die Form an:

$$C(K)^n \cdot C(A)^m = \text{const.}$$

Unter den verschiedenen Kombinationen der Konzentrationen von  $K$  und  $A$ , welche dieser Gleichung genügen, ist eine dadurch ausgezeichnet, daß für sie die Summe der Konzentrationen von  $K$  und  $A$  und damit bei Gültigkeit der Gasgesetze für die Spaltungsprodukte  $K$  und  $A$  die Summe ihrer Volumina ein Minimum wird. Dieser Spezialfall ist erreicht, wenn sich die Konzentrationen der Spaltungsprodukte  $K$  und  $A$  zu einander wie ihre Wertigkeiten verhalten:

$$C(K) + C(A) = \text{Minimum}$$

für

$$C(K) : C(A) = n : m.$$

Sind nun in einem Reaktionsgemisch irgendwelche inneren Kräfte vorhanden, welche auf eine Verringerung des Gesamtvolumens hinzielen, so werden diese auch stets auf eine Äquivalenz der Spaltungsprodukte hinwirken. Solche Kräfte kennen wir aber in den sogenannten Molekularkräften, die die Kondensation eines Dampfes herbeiführen und den flüssigen Aggregatzustand bedingen. Wenn wir aus einem gasförmigen Reaktionsgemisch mit beliebigen Konzentrationsverhältnissen der Spaltungsprodukte sich einen Teil als Flüssigkeit kondensieren lassen, so werden sich die die Kondensation verursachenden Molekularkräfte gleichzeitig auch dadurch bemerkbar machen, daß in der abgeschiedenen Phase die Konzentrationen der Spaltungsprodukte je nach den in dem System vorhandenen Konzentrationsverhältnissen und je nach der Größe der wirkenden Molekularkräfte einander mehr oder weniger äquivalent sind.

Wie u. a. die Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten zeigen, besitzen diese Molekularkräfte eine sehr erhebliche Größe. Gegen sie sind daher die Kräfte, welche erforderlich sind, um aus einem beliebigen

Reaktionsgemisch einen Teil mit nur angenähert äquivalenten Konzentrationen beider Spaltungsprodukte abzugrenzen, mehr oder weniger unerheblich, wenigstens solange nicht ungewöhnlich große Konzentrationsverschiedenheiten vorliegen und nicht eine besonders weitgehende Äquivalenz erreicht werden soll. Die Folge hiervon ist, daß die Äquivalenz der Spaltungsprodukte in jeder flüssigen Phase einer reinen Verbindung mit einer so weit gehenden Genauigkeit erfüllt ist, daß es durch chemisch-analytische Hilfsmittel unmöglich ist, in ihnen einen Überschuß der einen Komponente nachzuweisen.<sup>1)</sup> Feinere Hilfsmittel, die wir in der Prüfung des elektrischen Verhaltens kennen lernen werden, zeigen jedoch, daß auch in flüssigen Phasen noch sehr weitgehende Verschiedenheiten in dem Grade der durch die Molekularkräfte erreichten und durch sie zwangsweise aufrecht erhaltenen Äquivalenz der Spaltungsprodukte vorhanden sind.

Die volumverkleinernde Wirkung der zwischen den Flüssigkeitsmolekülen vorhandenen molekularen Anziehungskräfte wirkt hiernach auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte dieser Moleküle hin, und wir können annehmen, daß die erreichte Koppelung um so vollkommener ist, je größer die wirkenden Molekularkräfte sind, und daß somit *ceteris paribus* eine Parallelität zwischen der Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung und der Größe der Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen besteht.

1) Dies Resultat wird in vielen Fällen dadurch verdeckt, daß die abgeschiedene Flüssigkeit für die Bestandteile der Gasphase ein gewisses Lösungsvermögen besitzt. Doch läßt sich leicht zeigen, daß die, wie man sagt, neutral gelösten Stoffe mit dem Gleichgewicht zwischen der flüssigen Verbindung und ihren Spaltungsprodukten nichts zu tun haben. Beim Wasser z. B. nehmen die Löslichkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff mit steigender Temperatur stark ab, obwohl die Dissoziation des Wassers mit der Temperatur zunimmt. Die durch Salze, Säuren und Basen in wässrigen Lösungen bewirkte Löslichkeitsbeeinflussung der Gase führen zu demselben Resultat. Vgl. G. Geffken, Zeitschr. f. phys. Chem. 49. p. 257. 1904. Überdies haben wir vorhin schon dargelegt, daß die sog. neutral gelösten Stoffe gegen das Lösungsmittel eine Potentialdifferenz besitzen und somit in elektrischer Beziehung als besondere Phase aufgefaßt werden müssen. Was die Ursache der sog. neutralen Löslichkeiten anbetrifft, so scheint es nicht ausgeschlossen, daß es sich hierbei um die Bildung molekularer Additionsverbindungen handelt.

Wir haben somit in den Molekularkräften Kräfte gefunden, die eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte bedingen. Was andere Kräfte anbetrifft, die in gleicher Richtung wirken könnten, so sind Kräfte gleicher oder doch wenigstens ähnlicher Größenordnung, denen man die binär-äquivalente Koppelung zuschreiben könnte, bisher nicht bekannt und wohl überhaupt nicht vorhanden. Da nun die elektrolytische Dissoziation thermodynamisch allein durch die binär-äquivalente Koppelung bedingt ist, und zur Aufrechterhaltung dieser Koppelung sehr bedeutende Kräfte erforderlich sind, so erscheint es vor der Hand berechtigt, und sogar notwendig, in den in den Flüssigkeiten wirksamen Molekularkräften die Ursache der elektrolytischen Dissoziation zu sehen. In der folgenden Arbeit werden wir des weiteren darlegen, daß diese Auffassung eine einheitliche und viele neue Gesichtspunkte bietende Darstellung der gesamten elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse gestattet.

Für unseren gegenwärtigen Zweck interessiert uns nur, daß die Molekularkräfte auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte eines jeden Lösungsmittels hinwirken. Über einige sich hieraus ergebende Folgerungen sei zur Übersicht kurz folgendes bemerkt. Da die Molekularkräfte mit Erhöhung der Temperatur abnehmen, muß gleichzeitig die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte geringer werden. Beim kritischen Punkte muß daher zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase der Verteilungssatz in seiner gewöhnlichen Gestalt gültig sein, während bei tieferer Temperatur der in der Flüssigkeitsphase vorhandenen binär-äquivalenten Koppelung Rechnung getragen werden muß, und bei praktisch vollständiger Koppelung, die für die elektrolytische Dissoziation charakteristischen Gleichungen ihre Gültigkeit erlangen. In der beim kritischen Punkte vorhandenen homogenen Phase, oder allgemeiner in einem gesättigten Dampf können natürlich keine Potentialdifferenzen vorhanden sein. Sobald sich aber das System durch die Wirkung der Molekularkräfte in zwei Phasen scheidet, werden zwischen beiden Phasen — vorausgesetzt, daß es sich um binäre Verbindung handelt, — Potentialdifferenzen auftreten, die um so größer sind, je mehr die Konzentrationen der Spaltungsprodukte von der Äquivalenz

abweichen, und je verschiedener die Wirkungen der Molekularkräfte in beiden Phasen sind.

Die Änderung der Affinitätskonstanten  $k_2'$  und  $k_3'$  mit dem Zustande der flüssigen Phase und die gleichzeitige Änderung der Verteilungskonstanten  $P_E$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ .

Wir wenden uns nunmehr von neuem dem im Abschnitt II ausführlich behandelten zweiphasigen System zu, das aus den drei einwertigen Stoffen  $K$ ,  $A$  und  $E$  und ihren einwertigen Verbindungen in der besprochenen Weise gebildet ist. Wir lassen jedoch die Voraussetzung fallen, daß in der flüssigen Phase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, womit zugleich die Bedingungsgleichung (4) des Abschnittes II wegfällt. Die Gültigkeit der Gas- und des Massenwirkungsgesetzes setzen wir auch hier voraus, mit der Ausnahme natürlich, daß von einer Gültigkeit der Gasgesetze für die die Flüssigkeitsphase bildende ungespaltene Verbindung ( $KA$ ) nicht die Rede sein kann. Alsdann sind alle Gleichungen des Abschnittes II auch hier gültig mit Ausnahme von denjenigen, die eine spezielle Folge der Gültigkeit der binär-äquivalenten Koppelung darstellen. Der Übersichtlichkeit halber entwickeln wir die wichtigsten Gleichungen in geeigneter Form noch einmal. Die Gleichungen (1) stellen die Gleichungsbedingungen in den einzelnen Phasen dar, wobei die Konzentrationen in der Gasphase mit  $c$ , die in der Flüssigkeitsphase mit  $C$  bezeichnet sind. Das Ionenzeichen für die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase können wir nicht verwenden, da die Bedingung der binär-äquivalenten Koppelung nicht erfüllt ist.

$$(1) \quad \begin{cases} c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA), \\ c(E) \cdot c(A) \cdot k_2 = c(EA), \\ c(E) \cdot c(K) \cdot k_3 = c(EK), \\ C(K) \cdot C(A) \cdot k_1' = C(KA), \\ C(E) \cdot C(A) \cdot k_2' = C(EA), \\ C(E) \cdot C(K) \cdot k_3' = C(EK). \end{cases}$$

Die Affinitätskonstanten in diesen Gleichungen sind Funktionen der Temperatur und werden außerdem, besonders in der Flüssigkeitsphase von dem Zustande der Phasen ab-

hängen. Die für einen bei beliebiger Temperatur gegebenen Gleichgewichtszustand zwischen beiden Phasen geltenden Verteilungskonstanten setzen wir:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{C(K)}{c(K)} = P_K, & \frac{C(A)}{c(A)} = P_A, & \frac{C(E)}{c(E)} = P_E, \\ \frac{C(KA)}{c(KA)} = \alpha, & \frac{C(EA)}{c(EA)} = \beta, & \frac{C(EK)}{c(EK)} = \gamma. \end{cases}$$

$P_K$  und  $P_A$  stellen die Verteilungskonstanten der Komponenten des Lösungsmittels dar. Unter Hinweis auf unsere früheren Darlegungen wollen wir sie einander gleich und gleich 1 setzen, was gleichbedeutend ist mit der Annahme, daß die aktive Menge des Lösungsmittels seinem Dampfdruck entspricht.

Bei der kritischen Temperatur hat das ganze System eine gleichmäßige Zusammensetzung; es ist alsdann  $k_2$  gleich  $k_2'$  und  $k_3$  gleich  $k_3'$  und alle Versuchskonstanten haben den Wert 1. Bei etwas tieferer Temperatur scheidet sich das System in eine Gas- und eine Flüssigkeitsphase, und gleichzeitig tritt eine Differenzierung bezüglich der Werte der Affinitäts- und der Verteilungskonstanten ein. Was die Gasphase anbetrifft, so wird ihre Zusammensetzung durch die für die betreffenden Temperaturen gültigen Affinitätskonstanten hinreichend bestimmt, wobei unter Umständen etwaigen Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung zu tragen wäre, die jedoch um so geringer werden, je weiter wir uns von dem kritischen Zustande entfernen, und von denen wir annehmen können, daß sie bei genügend großer Entfernung vom kritischen Zustande praktisch zu vernachlässigen sind. Bei der Flüssigkeitsphase ist es gerade umgekehrt; in ihr wachsen mit zunehmender Entfernung vom kritischen Zustande die Kräfte, die bedingen, daß die gelösten Verbindungen in ihr andere Affinitätskonstanten besitzen wie in der koexistierenden Gasphase, oder wie in einer Flüssigkeitsphase, in der sich das Lösungsmittel einzig und allein als eine Art leerer Raum betätigen würde. Es fragt sich nun, ob wir über die Natur dieser Kräfte und über die Art und Weise, wie sie auf die Größe der Affinitätskonstanten und damit indirekt auf die Werte der Verteilungskonstanten einwirken, irgendwelche allgemeine Aussagen machen können.

Unsere früheren Darlegungen gestatten uns nun folgende drei Schlüsse: 1. Als treibende Kräfte bei der mit abnehmender Temperatur zunehmenden Kondensierung der flüssigen Phase kommen allein die molekularen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels in Betracht. Denn da für die gelösten Stoffe nach der Erfahrung die Gasgesetze gültig sind, können solche Kräfte — wenigstens in verdünnten Lösungen, um die es sich hier allein handelt — weder zwischen den Molekülen der gelösten Verbindungen noch zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels in einem merklichen Betrage vorhanden sein. 2. Die Wirkung dieser Kräfte auf gelöste Verbindungen, die dem Verdünnungsgesetz gehorchen, ist weder eine dissoziierende, noch eine assoziierende. 3. Diese Kräfte wirken auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hin.

Wir wollen nun zunächst die Folgerungen ziehen, die sich aus dem Fehlen der dissoziierenden und assoziierenden Kräfte ergeben. Gemäß unseren früheren Ausführungen sind damit für jeden beliebigen koexistierenden Zustand der beiden Phasen die Gleichungen gültig:

$$(3) \quad \text{I. } \frac{k_2}{k_2'} = \beta, \quad \text{II. } \frac{k_3}{k_3'} = \gamma.$$

Da nun aus den Gleichungen (1) und (2) unter Berücksichtigung, daß wir  $P_K$  und  $P_A$  gleich 1 gesetzt haben, die Resultate folgen:

$$(4) \quad \begin{cases} \text{I. } P_E = \frac{k_2}{k_2'} \cdot \beta, \\ \text{II. } P_E = \frac{k_3}{k_3'} \cdot \gamma, \end{cases}$$

so erhalten wir aus (3) und (4):

$$(5) \quad \begin{cases} \text{I. } P_E = \left( \frac{k_2}{k_2'} \right)^2 = \beta^2, \\ \text{II. } P_E = \left( \frac{k_3}{k_3'} \right)^2 = \gamma^2. \end{cases}$$

Wir erhalten somit für die Verteilungskonstante  $P_E$  nicht einen, sondern zwei Ausdrücke. Die Gleichung (5) I. stellt sie als eine Funktion der Verteilungskonstanten der Verbindung ( $EA$ ) oder als eine solche der Affinitätskonstanten

dieser Verbindung in beiden Phasen dar, während Gleichung (5) II. die analogen auf die Verbindung ( $EK$ ) bezüglichen Konstanten enthält. Wir dürfen diese beiden Werte für  $P_E$  jedoch nicht direkt einander gleich setzen, sondern es zeigt sich, daß sie einander reziprok sind. Es wird dies leicht ersichtlich, wenn wir, wie im zweiten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung, die vorstehenden Gleichungen in der Form der chemischen Potentiale entwickeln. Wir erhalten alsdann entsprechend der Gleichung (15) des zweiten Abschnittes:

$$(6) \quad \mu(E)_g - \mu(E)_{f(EA)} = -(\mu(E)_g - \mu(E)_{f(EK)}).$$

Wie in der Gleichung angedeutet, bezieht sich ihre linke Seite auf die Bildung der Verbindung ( $EA$ ), die rechte auf die der Verbindung ( $EK$ ). Diese Gleichung besagt, daß die Tendenzen, mit denen ein Element in einem binären Lösungsmittel die Komponenten dieser Lösungsmittel zu ersetzen sucht, einander entgegengesetzt gleich sind. Wir haben demnach zu setzen:

$$(6a) \quad RT \ln P_{E_I} = -RT \ln P_{E_{II}},$$

worin sich  $P_{E_I}$  auf die Bildung der Verbindung ( $EA$ ) und  $P_{E_{II}}$  auf die von ( $EK$ ) bezieht. In diesem Resultat äußert sich offenbar der ausgesprochene dualistische Charakter, den die chemische Energie bei binären Verbindungen als Affinität zwischen ihren beiden Komponenten besitzt. Es ist dies zugleich derselbe Dualismus, der die Vorbedingung ist für eine Umsetzung chemischer in elektrische Energie, und der dazu geführt hat, der Elektrizität eine dualistisch-atomistische Struktur zuzuschreiben. Wir sehen somit, daß dieser Dualismus in der chemischen Energie binärer Verbindungen selbst begründet liegt, und daß es zu seiner Erklärung nicht notwendig ist, ihn durch etwaige Affinitäten der Elemente zu positiven und negativen Elektrizitätsatomen zu erklären, die in diesem Sinne bisher doch rein hypothetisch sind. Es scheint im Gegenteil sehr viel für eine fast entgegengesetzte Auffassung zu sprechen, daß nämlich die galvanische Elektrizität nur eine an bestimmte Bedingungen geknüpfte Äußerungsform der chemischen Energie binärer Vorgänge darstellt. Weiter unten und in der folgenden Abhandlung werden wir diesen Gedanken näher ausführen.



Aus den Gleichungen (5) und (6a) folgt:

$$(6b) \quad \beta \cdot \gamma = 1.$$

$$(6c) \quad k_2 \cdot k_3 = k_2' \cdot k_3'.$$

Die letztere Gleichung besagt, daß Änderungen der Affinitätskonstanten  $k_2'$  und  $k_3'$  in der Weise erfolgen müssen, daß ihr Produkt konstant bleibt.

Unsere dritte Aussage über die Molekularkräfte ging dahin, daß sie auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hinwirken, daß sie also mit zunehmender Intensität eine immer vollkommeneren räumliche wie zeitliche Äquivalenz dieser Spaltungsprodukte bedingen. Offenbar ist nun bei dynamischer Auffassung der chemischen Gleichgewichte eine solche binär-äquivalente Koppelung direkt unmöglich, solange sich in dem Lösungsmittel ein Stoff  $E$  befindet, der zu seinen Komponenten verschiedene Affinitäten besitzt, wie es z. B. in unserem System unbedingt in der Nähe des kritischen Punktes der Fall ist, vorausgesetzt natürlich, daß nicht zufällig  $k_2 = k_3$  ist. Wenn nun zunehmende Molekularkräfte auf eine vollkommeneren binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hinarbeiten, so müssen sie den störenden Einfluß der Verschiedenheit dieser Affinitäten zu beseitigen suchen. Es erscheint nun denkbar, daß die Molekularkräfte  $E$  überhaupt aus der Flüssigkeitsphase zu entfernen suchten. Eine solche Wirkung würde aber mit den Gleichungen (6b und (6c), d. h. mit der Annahme unvereinbar sein, daß das Lösungsmittel keine dissoziierenden Kräfte ausübt. Alsdann aber bleibt nur übrig, daß die Molekularkräfte mit zunehmender Intensität auf eine Gleichheit von  $k_2'$  und  $k_3'$  hinwirken. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (3) bis (6) würden wir somit bei sehr großen Molekularkräften als Grenzwert erhalten:

$$(7) \quad k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3}.$$

Für den Fall, daß dissoziierende oder assoziierende Kräfte in der Flüssigkeitsphase vorhanden wären, würden wir statt dessen zu setzen haben:

$$(7a) \quad k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3 \cdot a},$$

worin der Faktor  $a$  diesen Kräften Rechnung trüge.

Aus der Gleichung (7) erhalten wir in Verbindung mit (3) und (5):

$$(8) \quad \beta = \sqrt{\frac{k_2}{k_3}}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{k_3}{k_2}}.$$

$$(9) \quad P_{E_I} = \frac{k_1}{k_3}, \quad P_{E_{II}} = \frac{k_3}{k_2}.$$

Auch diese Werte sind Grenzwerte, die nur für den Grenzfall erreicht werden, daß in der Flüssigkeitsphase die Affinitäten von  $E$  zu den Komponenten des Lösungsmittels unter dem Zwange der Molekularkräfte einander gleich sind, während sie in der koexistierenden Gasphase die Werte haben, die ihnen für einen idealen Gasraum zukommen würden. Sind diese Grenzwerte nicht erreicht, so muß zu den Ausdrücken der Gleichungen (8) und (9) noch je ein Faktor hinzutreten, der der geringeren Wirkung der Molekularkräfte Rechnung trägt, und dessen Wert sich mit abnehmenden Molekularkräften von 1 bis zu den reziproken Werten der Gleichungen (8) und (9) ändert.

Über die Identität der Grenzwerte der Verteilungskonstanten  $P_{E_I}$  und  $P_{E_{II}}$  mit den elektrolytischen Verteilungskonstanten  $P_E^+$  und  $P_E^-$  sowie über die Bedeutung und die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes.

Mit zunehmenden Molekularkräften durchlaufen  $k'_2$  und  $k'_3$  die Werte von  $k_2$  bez.  $k_3$  bis  $\sqrt{k_2 \cdot k_3}$ , während sich gleichzeitig die Verteilungskonstanten von 1 bis zu den in den Gleichungen (8) und (9) angegebenen Grenzwerten ändern. Wir nehmen nunmehr an, daß ein Lösungsmittel mit sehr großen Molekularkräften vorläge, in dem diese Grenzwerte praktisch erreicht sind, und wollen für diesen Fall, die sich aus den Gleichungen (8) und (9) ergebenden Folgerungen entwickeln.

Für  $k_2$  gleich  $k_3$  besitzen  $(EA)$  und  $(EK)$  gleiche Verteilungskonstante. Für  $k_2 > k_3$  ist die Löslichkeit von  $(EA)$ , für  $k_2 < k_3$  die von  $(EK)$  bevorzugt, und im ersteren Falle ist  $P_{E_I}$  im anderen  $P_{E_{II}} > 1$ . Um über die hier auftretenden Größenunterschiede ein Urteil zu haben, wollen wir annehmen, daß  $k_2$  und  $k_3$  in einem speziellen Falle um vier Zehnerpotenzen voneinander verschieden sind, was im Vergleich zu den tatsächlich vorkommenden Affinitätsunterschieden nur eine

sehr geringe Verschiedenheit bedeutet. Alsdann werden die Verteilungskonstanten von  $(EA)$  und  $(EK)$  um den Faktor 10000 voneinander verschieden sein. Die Verschiedenheit der dem Verteilungsgleichgewicht entsprechenden Konzentrationen dieser Verbindungen in der Flüssigkeitsphase wird aber noch weit größer sein, da die absolute Konzentration der Verbindung mit der geringeren Affinitätskonstanten *ceteris paribus* eine sehr viel kleinere ist wie die der Verbindung mit der größeren Affinitätskonstanten. Die geringe Verschiedenheit der Affinitätskonstanten um nur vier Zehnerpotenzen genügt also, um zu bewirken, daß mit einer die Grenzen unserer analytischen Methoden fast schon überschreitenden Genauigkeit praktisch nur die eine der Verbindungen  $(EA)$  und  $(EK)$  in dem Lösungsmittel  $(KA)$  löslich ist. Aus diesem Resultat folgt nun, daß mit zunehmender Verschiedenheit der Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  eine zunehmende binär-äquivalente Koppelung von  $E$  mit einer der beiden Komponenten des Lösungsmittels resultiert, in der Weise, daß für  $k_2 > k_3$   $E$  nur gleichzeitig mit äquivalenten Mengen von  $A$ , für  $k_2 < k_3$  nur gleichzeitig mit äquivalenten Mengen von  $K$  in die Flüssigkeitsphase hinein oder aus ihr heraus transportiert werden kann.

Eine solche binär-äquivalente Koppelung ist aber nach unseren früheren Ausführungen thermodynamisch das einzige und ausreichende Charakteristikum der elektrolytischen Dissoziation. Daher müssen für unser System zugleich mit der Erfüllung der binär-äquivalenten Koppelung auch alle die für die elektrolytische Dissoziation charakteristischen Gleichungen Gültigkeit erlangen, die wir im zweiten Abschnitt dieser Abhandlung entwickelt haben. Es fragt sich nun, ob mit den thermodynamischen zugleich auch die experimentellen Kriterien der elektrolytischen Dissoziation erfüllt sind, oder ob die elektrolytische Dissoziation außer diesen noch irgend ein Kriterium voraussetzt, das energetisch nicht zu fassen ist. Soviel der Verfasser sieht, ist ein Umstand, der für das Vorhandensein eines solchen Kriteriums spräche, nicht ersichtlich. Im letzten Grunde kann hierüber jedoch nur die Erfahrung entscheiden, und es mag hier das Resultat vorweggenommen werden, daß die thermodynamischen Kriterien, wenn ihre Erfüllung in der angegebenen Weise durch die Molekularkräfte bewirkt wird,

für die elektrolytische Dissoziation nicht nur notwendig, sondern zugleich ausreichend sind. Sobald daher die binär-äquivalente Koppelung von  $E$  mit einer der Komponenten des Lösungsmittels praktisch vollständig erfüllt ist, können wir für die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase als Zeichen der binär-äquivalenten Koppelung die Ionensymbole anwenden, und die gewöhnlichen Verteilungskonstanten  $P_{E_I}$  und  $P_{E_{II}}$  als die elektrolytischen Verteilungskonstanten  $P_{+E}$  und  $P_{-E}$  bezeichnen.

Daß wir bei binär-äquivalenter Koppelung der Spaltungsprodukte die durch die Verteilungskonstanten der Komponenten einer Verbindung und ihre Konzentrationsverhältnisse repräsentierte chemische Energie durch Verwendung geeigneter galvanischer Elemente direkt als elektrische Energie gewinnen können, haben wir dabei als eine durch die Erfahrung gegebene Tatsache anzusehen. Wir haben auch schon erwähnt, daß diese Erfahrungstatsache durch die Annahme elektrisch geladener Spaltungsprodukte keineswegs erklärt wird, denn wir vermögen bisher keinen Grund dafür anzugeben, weshalb nicht die Spaltungsprodukte aller Verbindungen mit elektrischen Ladungen versehen sind. Überdies mag betont werden, daß die Verwendung, die man von den elektrischen Ladungen in der rechnenden Chemie bisher gemacht hat, im Grunde keine andere ist, als die eines bildlichen Ausdruckes für die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte. Ob man die elektrischen Ladungen in diesem Sinne weiter verwenden und sie zur Plausibelmachung der wechselseitigen Umsetzung chemischer und elektrischer Energie nicht aufgeben will, ist schließlich Geschmackssache und hat auf irgendwelche Folgerungen keinen Einfluß.<sup>1)</sup>

1) Anders aber ist es, wenn man die elektrisch geladenen Ionen als besondere Molekül-gattungen, als wirkliche Verbindungen chemischer und elektrischer Elementaratome ansieht. Alsdann würde man zu völlig anderen Konsequenzen gelangen, da in jeder einzelnen Phase außer der Dissoziation in gewöhnliche (diese haben wir bisher allein berücksichtigt) noch eine solche in elektrisch geladene Spaltungsprodukte vorhanden sein müßte. Der erste Schritt zur Durchführung einer solchen Auffassung müßte darin bestehen, in einer einzelnen Phase die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen diesen beiden Arten von Spaltungsprodukten und damit den Energieunterschied zu bestimmen, der der Verbindung eines Spaltungsproduktes mit einer elektrischen Ladung entspricht. Ein Ver-

Die Bezeichnung der gewöhnlichen als elektrolytische Verteilungskonstante hat nach obigem jedoch nur dann einen Sinn, wenn wirklich eine binär-äquivalente Koppelung von  $E$  mit einer der Komponenten des Lösungsmittels vorliegt, denn anderenfalls ist eine Umsetzung der durch die Verteilungskonstante repräsentierten chemischen Energie in elektrische nicht möglich. Um eine solche binär-äquivalente Koppelung herbeizuführen, sind aber zwei Momente notwendig. Erstens das Vorhandensein großer Molekularkräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und zweitens eine erhebliche Verschiedenheit der Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$ .

Wenn wir das eine Moment ungeändert lassen und ein Lösungsmittel mit großen Molekularkräften annehmen, so nimmt mit der Verschiedenheit von  $k_2$  und  $k_3$  die Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung zu. Hiermit wächst gleichzeitig das elektrische Verhalten der Elemente gegen das betreffende Lösungsmittel, und zwar wird das Verhalten nach Gleichung (9) um so elektro-negativer, je größer das Verhältnis  $k_2:k_3$  und um so elektro-positiver, je kleiner dasselbe ist. Man übersieht dabei leicht, daß die Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung identisch ist mit der Genauigkeit, mit der das Faradaysche Gesetz für die betreffende Kombination Element-Lösungsmittel erfüllt ist.

Für Elemente, für die  $k_2 = k_3$ , besitzt das Faradaysche Gesetz überhaupt keine Gültigkeit, da für diese Elemente, die sich unter Bildung gleicher Mengen der Verbindungen ( $EA$ ) und ( $EK$ ) auflösen, eine binär-äquivalente Koppelung und

sich in dieser Richtung ist bisher noch nicht gemacht worden, und der Verfasser möchte betonen, daß die Existenz dieser besonderen Art von Molekülverbindungen keineswegs als notwendig erscheint, und daß der Begriff der elektrisch geladenen Spaltungsprodukte als etwas reell Bestehendem bis heute ein durchaus hypothetischer ist. Vgl. auch Ostwald, „Naturphilosophie“ p. 238. Leipzig 1902. Wenn man übrigens annimmt, daß die Verbindung der Spaltungsprodukte mit elektrischen Ladungen von keiner Energieänderung begleitet ist, so kann man die Spaltungsprodukte überall dort, wo sie binär-äquivalent gekoppelt sind, zugleich als mit elektrischen Ladungen verbunden ansehen. Man gelangt damit zu einer energetisch zwar bedeutungslosen, aber zugleich unwiderlegbaren Auffassung der elektrisch geladenen Spaltungsprodukte, die im Grunde jedoch nur einen bildlichen Ausdruck der binär-äquivalenten Koppelung darstellt.

damit die Entstehung elektrischer Energie unmöglich ist. Elemente dieser Art verhalten sich elektrisch neutral. Mit wachsender Verschiedenheit von  $k_2$  und  $k_3$  nimmt aber die Bevorzugung der Löslichkeit einer der Verbindungen ( $EA$ ) und ( $EK$ ) und die gleichzeitige Zurückdrängung der Löslichkeit der anderen andauernd zu, und da mit dem Verhältnis von  $k_2$  zu  $k_3$  gleichzeitig die Größe der elektrolytischen Verteilungskonstanten anwächst, so besitzt das Faradaysche Gesetz in einem gegebenen Lösungsmittel für verschiedene Elemente eine um so vollständigere Gültigkeit, je ausgeprägter das elektrische Verhalten dieser Elemente gegen das Lösungsmittel ist.

Das andere Moment, von dem die binär-äquivalente Kopplung eines Elementes mit einer der Komponenten des Lösungsmittels abhängt, sind die zwischen den Flüssigkeitsmolekülen wirksamen molekularen Anziehungskräfte. Diese nehmen ausnahmslos mit steigender Temperatur ab. Infolgedessen muß auch der Genauigkeitsgrad des Faradayschen Gesetzes mit steigender Temperatur abnehmen. Dies äußert sich gleichzeitig in einem anderen, experimentell leichter prüfbar Resultat, daß nämlich mit steigender Temperatur die Löslichkeit der bevorzugt löslichen Verbindungen abnehmen, die der zurückgedrängten dagegen zunehmen muß, weil bei der kritischen Temperatur die Verteilungskonstanten beider Verbindungen den Wert 1 erreichen. Mit Rücksicht darauf, daß für  $k_2$  erheblich ungleich  $k_3$  nur die eine der beiden Verbindungen eine größere Löslichkeit besitzt und somit praktisch nur diese in Frage kommt, können wir sagen, daß die Löslichkeiten von Säuren und Basen allgemein negative Temperaturkoeffizienten besitzen müssen.

Bevor wir zur Prüfung dieser Resultate an der Erfahrung übergehen, wollen wir noch auf die Rolle eingehen, die die Lösungsmittel bei der elektrolytischen Dissoziation spielen, und wollen dann noch einige Erweiterungen der vorstehenden Resultate geben.

#### Die Rolle der Lösungsmittel bei der elektrolytischen Dissoziation und in galvanischen Elementen.

Während ein Lösungsmittel seinen Zustand ändert, wirkt es auf gelöste Verbindungen also keinesfalls wie ein leerer

Raum, sondern übt auf sie, wie wir uns ausdrücken können, eine binär-äquivalent koppelnde Kraft aus, indem es die Affinitätskonstanten  $k'_2$  und  $k'_3$  einander gleich macht und die Verteilungskonstanten von  $(EA)$  und  $(EK)$  im entgegengesetzten Sinne beeinflusst. Wenn das Lösungsmittel seinen Zustand nicht weiter ändert, übt es auf gelöste Verbindungen keine Kräfte aus; aber die Rolle, die es spielt, indem es für die Verbindungen  $(EA)$  und  $(EK)$  in der Gasphase je nach seinem Zustande mehr oder weniger verschiedene Verteilungskonstante besitzt, können wir trotzdem nicht mit der eines leeren Raumes identifizieren, denn dieser besitzt für beide Verbindungen gegen die Gasphase die Verteilungskonstante 1. Wir können sie dagegen mit der Rolle vergleichen, die den starren Verbindungen der Mechanik zukommt. Das Lösungsmittel leistet wie diese keinerlei Arbeit, aber es bewirkt wie diese, daß die Vorgänge in einer bestimmten Weise erfolgen, und zwar in einer anderen, als wenn das Lösungsmittel bez. die starre Verbindung nicht vorhanden wäre. Wir können somit ein Lösungsmittel, das andere Verbindungen elektrolytisch zu lösen vermag, vergleichen mit einem leeren Raum mit einer durch starre, diesem Raum eigentümliche Verbindungen vorgeschriebenen binär-äquivalenten Koppelung. Wie es nun in der Mechanik keine absolut starren Verbindungen gibt, so wird sich auch ein Lösungsmittel nicht als absolut starre Verbindung verhalten, und es ist daher, wie schon erwähnt, sehr wohl möglich, daß seine Natur durch die Auflösung von Verbindungen eine mehr oder weniger weitgehende Änderung erfährt.

In den galvanischen Elementen spielen die Lösungsmittel natürlich ebenfalls die Rolle von starren Verbindungen. Wie wir etwa ein Schubkurbelgetriebe verwenden, um hin- und hergehende Energie in rotierende zu verwandeln, so benutzen wir die Lösungsmittel, um chemische Vorgänge, die sonst ungeordnet erfolgen, und deren Energie sich als Wärme äußern würde, in geordneter und zwar binär-äquivalent gekoppelter Weise ablaufen zu lassen und so ihre Energie in galvanische Elektrizität umzusetzen. Wie eine maschinelle Vorrichtung nicht alle mechanischen Bewegungen in rotierende umzusetzen vermag, so vermag ein Lösungsmittel auch nicht alle chemischen Vorgänge binär-äquivalent zu koppeln; die



hierzu nötigen Bedingungen haben wir schon soeben dargelegt.

Erweiterung der vorstehenden Resultate auf die Bildung mehrwertiger und zusammengesetzter Ionen, über den Vergleich der gewöhnlichen elektrolytischen Spannungsreihen mit der Reihenfolge der elektrolytischen Lösungskonstanten und über die Existenzfähigkeit der Ionen.

Wir haben bisher nur die Bildung einwertiger Verbindungen und damit einwertiger Ionen betrachtet; die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen und entsprechend mehrwertiger Ionen ist jedoch ohne weiteres gegeben. Es handelt sich alsdann um die Reaktionen:

$$(E) + x(A) = (E A_x),$$

$$(E) + x(K) = (E K_x).$$

Wenn wir die Affinitätskonstanten dieser Reaktionen wie vorhin mit  $k_2$  und  $k_3$  bezeichnen und die Wertigkeiten von  $E$  durch hinzugefügte römische Ziffern andeuten, erhalten wir:

$$P_{E_I} = \frac{k_2}{k_3}, \quad P_{E_{II}} = \frac{k_{2_{II}}}{k_{3_{II}}}, \quad P_{E_{III}} = \frac{k_{2_{III}}}{k_{3_{III}}}.$$

Man überschaut leicht, daß man in analoger Weise auch für die Bildung zusammengesetzter Ionen bestimmte Ausdrücke für ihre elektrolytischen Verteilungskonstanten entwickeln, und daß man somit das ganze elektrische Verhalten der Elemente sowohl wie ihrer Verbindungen gegen jedes gegebene Lösungsmittel als Funktion der entsprechenden Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  darstellen kann, wozu noch ein von dem Zustande des Lösungsmittels abhängiger Faktor hinzukommt, der mit wachsenden Molekularkräften im Grenzfalle den Wert 1 erreicht.

In der gewöhnlichen elektrolytischen Spannungsreihe sind die Elemente nun nicht nach der Größe dieser elektrolytischen Verteilungskonstanten, sondern nach der Größe der Produkte dieser Konstanten mit den Dampfdrücken der betreffenden Elemente im festen Zustande (bei gasförmigen Elementen wird als Vergleichungskonzentration diejenige genommen, die dem Druck einer Atmosphäre entspricht) oder vielmehr nach den zugehörigen elektrolytischen Potentialen geordnet. Die Werte der elektrolytischen Potentiale kann man daher nur dann für



verschiedene Elemente miteinander vergleichen, wenn man den verschiedenen Konzentrationen Rechnung trägt, auf die sie sich beziehen. Außerdem enthält die praktisch gemessene elektrolytische Spannungsreihe nur diejenigen elektrolytischen Potentiale, die sich auf die Bildung von Ionen derjenigen Wertigkeiten beziehen, in denen die betreffenden Elemente in meßbaren Konzentrationen in dem betreffenden Lösungsmittel beständig sind. Den Bildungskonstanten für Ionen verschiedener Wertigkeiten entsprechen die elektrolytischen Potentiale:

$$e_1 = R T \ln P_1, \quad e_{II} = \frac{R T}{2} \ln P_{II}, \quad e_{III} = \frac{R T}{3} \ln P_{III}.$$

Ob ein Element in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen verschiedener Wertigkeiten in meßbaren Konzentrationen nebeneinander zu bilden vermag, hängt, wie der Verfasser an anderer Stelle<sup>1)</sup> eingehend dargelegt hat, von dem Werte der Zersetzungsspannung des Lösungsmittels, der durch die Affinitätskonstante  $k_1'$  seiner Komponenten gegeben ist, und von der Größe der Differenzen:  $e_1 - e_{II}$  bez.  $e_{II} - e_{III}$  oder einer anderen Kombination der betreffenden elektrolytischen Potentiale ab.

Die Ausdrücke für die Löslichkeiten und Dissoziationskonstanten mehrwertiger Säuren und Basen ergeben sich in analoger Weise, so daß es wohl überflüssig ist, die entsprechenden Formeln ausführlich zu entwickeln.

Die Resultate, zu denen wir gelangt sind, gelten natürlich nur für verdünnte Lösungen, da nur für diese die Voraussetzung der Gasgesetze berechtigt ist. In konzentrierteren Lösungen werden daher je nach den Umständen mehr oder weniger erhebliche Abweichungen auftreten.

Was unsere anfängliche Voraussetzung anbetrifft, daß in beiden Phasen keine anderen als die angegebenen Reaktionen erfolgen, so ist leicht ersichtlich, daß sich die gleichzeitige Bildung mehrwertiger und auch zusammengesetzter Verbindungen theoretisch ohne Schwierigkeit nebeneinander berücksichtigen läßt, sobald wir die betreffenden Affinitätskonstanten kennen. (Bei der praktischen Bestimmung der betreffenden elektrolytischen Potentiale liegt jedoch eine große Schwierigkeit darin,

1) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, p. 432. 1902.  
Annalen der Physik. IV. Folge. 17. 22

die einzelnen Vorgänge voneinander zu trennen, und unter Umständen wird es kaum möglich sein, zu entscheiden, auf welche chemischen Vorgänge die gemessenen Potentiale zurückzuführen sind.)

Was die Festsetzung des absoluten Nullpunktes und die Verfügung über die Werte von  $P_K$  und  $P_A$  anbetrifft, so ist schon bemerkt worden, daß andere Festsetzungen die gewonnenen Resultate nur um konstante Faktoren ändern.

Wenn endlich die Lösungsmittel mit wirklichen dissoziierenden Kräfte ausgestattet wären, so würden unsere Resultate Gültigkeit erlangen durch Hinzufügung von Faktoren, die diesen Kräften Rechnung trügen.

#### Vergleich der gewonnenen Resultate mit der Erfahrung.

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, die Übereinstimmung der vorstehenden Resultate mit der Erfahrung zu prüfen. Von anorganischen Lösungsmitteln, deren elektrolytisches Lösungsvermögen hinreichend untersucht worden ist, kommen das Wasser, das Ammoniak, der Cyanwasserstoff und das Schwefeldioxyd in Frage. Da bei den drei letzteren Lösungsmitteln jedoch fast ausschließlich Neutralsalze und keine Säuren und Basen untersucht worden sind, so müssen wir uns hier auf das Wasser beschränken und können die drei anderen Lösungsmittel erst in einer späteren Arbeit behandeln, in der wir die vorliegende Theorie auf die Löslichkeit und Dissoziation von Neutralsalzen ausdehnen werden.

Wie die hohen Werte seiner Verdampfungswärme und Oberflächenspannung zeigen, sind im Wasser von gewöhnlicher Temperatur recht bedeutende Molekularkräfte wirksam. Wir können daher annehmen, daß die durch Gleichungen (7) bis (9) gegebenen Grenzwerte nahe erreicht sind. Die Spaltungsprodukte des Wassers sind die Hydroxylgruppe und der Wasserstoff. Nach Gleichung (9) sollen sich alle Elemente für die  $k_2:k_3 > 1$  als Kationen, und diejenigen für die dieses Verhältnis kleiner als 1 ist, als Anionen lösen, während sich für die Elemente mit angenähert gleichen Affinitäten zu den Komponenten des Lösungsmittels gegen dieses ein praktisch neutrales Verhalten ergibt. Wenn wir die bekannteren Elemente

nach diesem Gesichtspunkte hin anordnen, erhalten wir in Übereinstimmung mit der Erfahrung:

$$\text{I. } k_2 : k_3 > 1,$$

elektronegat. K, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Tl, Ni, Pb, Sn, Cu, Ag, Hg.

$$\text{II. } k_2 : k_3 \text{ angenähert gleich } 1,$$

elektrisches Verhalten praktisch neutral: As, B, P, N, C.

$$\text{III. } k_2 : k_3 < 1,$$

elektropositiv: Te, Se, S, J, Br, Cl, F.

Innerhalb der ersten Gruppe sind gemäß Gleichung (9) die Elemente um so elektronegativer je größer, und in der dritten Gruppe um so elektropositiver, je kleiner das Verhältnis  $k_2$  zu  $k_3$  ist.

Die Verteilungskonstante der Basen ist nach Gleichung (8) gleich  $\sqrt{k_2/k_3}$ , die der Säuren gleich  $\sqrt{k_3/k_2}$ . Auch dieses Resultat ist, wie man leicht überblickt, zutreffend, soweit unsere Kenntnis der entsprechenden Affinitäts- und Verteilungskonstanten überhaupt einen Vergleich mit der Erfahrung zuläßt, und sofern es sich nicht um derartige konzentrierte Lösungen handelt, daß die Voraussetzungen nicht mehr zutreffen, auf denen diese Resultate aufgebaut sind.

Da die Quadrate von  $\beta$  und  $\gamma$  gleich den entsprechenden elektrolytischen Verteilungskonstanten der Elemente sind, so folgt hieraus die Parallelität zwischen den elektrolytischen Verteilungskonstanten und den Löslichkeiten der entsprechenden Säuren und Basen, die wir schon an früherer Stelle besprochen haben.

Die Affinitäten der Elemente zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff schwanken in ganz ungeheuren Grenzen, und entsprechend müssen die Werte ihrer elektrolytischen Verteilungskonstanten und die Verteilungskonstanten der Säuren und Basen ungeheure Verschiedenheiten aufweisen, wie es tatsächlich der Fall ist. Die Affinitätskonstanten  $k_2'$  und  $k_3'$  sind nach Gleichung (7) gleich  $\sqrt{k_2 \cdot k_3}$ . Für den Fall, daß  $k_2$  und  $k_3$  einander reziprok wären, so müßten  $k_2'$  und  $k_3'$  gerade gleich 1 werden. Man sieht also, daß sehr große Verwandtschaften zur einen Komponente des Lösungsmittels und entsprechend kleine zur anderen zu kleinen Werten der Affini-

tätskonstanten  $k_2'$  und  $k_3'$  führen. Die Kombination der Gleichungen (7) und (8) führt daher zu dem Resultat, daß ungewöhnlich große, durch mehr oder weniger reziproke Affinitäten zu den Komponenten des Lösungsmittels verursachte Werte von  $\beta$  und  $\gamma$  von kleinen Werten von  $k_2'$  und  $k_3'$  begleitet werden. Soweit man sehen kann, wird auch dies Resultat durch die Erfahrung vorzüglich bestätigt. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Kenntnis von  $\beta$  bez.  $\gamma$  und  $k_2'$  bez.  $k_3'$  ausreicht, um mit Hilfe der gegebenen Gleichungen alle anderen in dieser Abhandlung verwandten Daten zu berechnen. Versuche in dieser Richtung sollen in einer späteren Arbeit gemacht werden.

Auch die vorhin gezogene Folgerung unserer Theorie, daß die Löslichkeit der Säuren und Basen mit steigender Temperatur abnehmen muß, ist in fast allen Fällen erfüllt, da sich mit Ausnahme der Borsäure und des Calciumhydroxyds alle Säuren und Basen mit positiver Wärmetönung lösen.

Was die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für wässrige Lösungen anbetrifft, so muß es für die verschiedenen Elemente um so ungültiger werden, je weniger  $k_2$  und  $k_3$  voneinander verschieden sind, da ja alsdann die Wasserstoff- und die Hydroxylverbindungen keine ausreichend verschiedenen Löslichkeiten besitzen. Selen und Tellur sind zwei Elemente, deren Affinitäten zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe nach ihrem chemischen Verhalten nicht besonders verschieden sind, und Le Blanc weist in seinem Lehrbuche der Elektrochemie<sup>1)</sup> darauf hin, daß diese beiden Elemente in wässrigen Lösungen sowohl als Kationen wie als Anionen, d. h. als Wasserstoff- wie als Hydroxylverbindungen vorhanden sein können, wie wir es nach unserer Theorie auch zu erwarten hätten. Der Verfasser möchte noch auf einen anderen Fall dieser Art hinweisen, nämlich auf das Verhalten des einwertigen Kupfers. Es ist bekannt, daß das einwertige Kupfer zur Hydroxylgruppe nur eine geringe Affinität besitzt, und andererseits zeigt die Beständigkeit des Cuprohydrürs, daß es zum Wasserstoff eine immerhin schon erhebliche Affinität besitzt. Da nun eine Herstellungsweise des Cuprohydrürs darauf be-

1) Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie II. Aufl. p. 220. 1900.

ruht, daß man es durch unter-phosphorige Säure aus einer wässerigen Kupfersulfatlösung ausfällt<sup>1)</sup>, so muß es in der Tat neben dem Cuprohydroxyd in wässerigen Lösungen schon in merklicher Konzentration beständig sein, wie es nach der Größe seiner Affinitäten zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe auch wahrscheinlich ist. Das einwertige Kupfer muß daher vom Faradayschen Gesetz merkliche Abweichungen zeigen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Beachtung dieses Umstandes auch zur Aufklärung des Kupfervoltameters beitragen kann.

Es sei endlich noch bemerkt, daß die Tatsache, daß sich gerade die Elemente gegen Wasser praktisch elektrisch neutral verhalten, denen wir nach ihrem chemischen Verhalten ungefähr gleiche oder doch nicht erheblich verschiedene Affinitäten zum Wasserstoffe und zur Hydroxylgruppe zuschreiben müssen, zu dem Schlusse führt, daß der von uns gewählte und der wirkliche absolute Nullpunkt auf keinen Fall weit auseinander liegen.

Wenn nun auch wegen unserer mangelnden Kenntnis der genauen Werte der Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  eine exakte Berechnung der elektrolytischen Verteilungskonstanten vorderhand nicht durchführbar ist, so zeigen die vorstehenden Darlegungen, abgesehen davon, daß sie qualitativ wohl das ganze Tatsachenmaterial wiedergeben, auch soviel Übereinstimmungen nach der quantitativen Seite, daß der Verfasser hoffen darf, daß die dargelegte Theorie den Tatsachen in allen wesentlichen Punkten entspricht.

#### Zusammenfassung.

1. Die elektrolytische Dissoziation ist thermodynamisch durch eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte charakterisiert. Diese Koppelung bedingt eine besondere Form des Verteilungssatzes. Bei vollständig frei beweglichen Molekülen setzt das Verteilungsgleichgewicht voraus, daß alle Komponenten in beiden Phasen gleiche chemische Potentiale besitzen. Bei nur freier Beweglichkeit in einer Phase und binär-

1) O. Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. 2. 2. p. 646.

äquivalenter Koppelung der Spaltungsprodukte in der anderen ist das Verteilungsgleichgewicht erreicht, sobald die ungespaltenen Verbindungen in beiden Phasen gleiche Potentiale und ihre Komponenten gleiche Potentialunterschiede besitzen.

2. Das Prinzip der Gleichheit von Aktio und Reaktio führt zur Festsetzung eines absoluten Nullpunktes, von dem gezeigt werden konnte, daß er dem wirklichen Nullpunkte jedenfalls sehr nahe kommt.

3. Der Begriff der dissoziierenden Kräfte wurde definiert als die Arbeit, die man beim isothermen und reversiblen Transport eines Mols einer gegebenen Verbindung aus der Gas- in die Flüssigkeitsphase gewinnen kann.

4. Zwischen den Affinitätskonstanten  $k$  und  $k'$  einer Verbindung in Gas- und Flüssigkeitsphase und dem Verhältnis  $\partial$  der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in Flüssigkeits- und Gasphase besteht die Beziehung:

$$\frac{k}{k'} = \partial a,$$

worin  $a$  ein Faktor ist, der etwaigen dissoziierenden oder assoziierenden Kräften des Lösungsmittels Rechnung trägt, und der beim Fehlen dieser Kräfte gleich 1 wird.

5. Es wurde die Frage diskutiert, ob das Vorhandensein dissoziierender Kräfte mit der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die gelösten Verbindungen vereinbar ist, und es wurde darauf hingewiesen, daß in Anbetracht der unter 4. gegebenen Beziehung zwischen den Affinitätskonstanten  $k$  und  $k'$  die Existenz dissoziierender Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation von Säuren und Basen nicht als notwendig erscheint.

6. Es wurde gezeigt, daß die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels wirksamen molekularen Anziehungskräfte auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hinwirken, und daß sie indirekt auch eine solche Koppelung der Spaltungsprodukte gelöster Verbindungen herbeiführen können, da sie auf eine Gleichheit der Affinitätskonstanten  $k_2'$  und  $k_3'$  hinwirken.

7. Für den Grenzfall, daß bei sehr großen Molekular-

kräften die Gleichheit von  $k_2'$  und  $k_3'$  praktisch erreicht ist, ergeben sich die Grenzgleichungen:

$$\begin{aligned} k_3' &= k_2' = \sqrt{k_2 \cdot k_3}, \\ \beta &= \sqrt{\frac{k_2}{k_3}}, & P_E^+ &= \frac{k_2}{k_3}, \\ \gamma &= \sqrt{\frac{k_3}{k_2}}, & P_E^- &= \frac{k_2}{k_3}. \end{aligned}$$

Soweit unsere heutige Kenntnis der Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  einen Vergleich mit der Erfahrung zuläßt, und sofern nicht direkte Abweichungen unserer Voraussetzungen vorliegen, ist unsere Theorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

8. Das Faradaysche Gesetz ist ein Grenzgesetz. Der Genauigkeitsgrad, mit dem es in einem gegebenen Falle erfüllt ist, hängt von zwei Momenten ab; erstens von der Größe der binär-äquivalent koppelnden Kraft des Lösungsmittels und zweitens von der Verschiedenheit der Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$ . Die erstere Bedingung besagt, daß das Faradaysche Gesetz für verschiedene Lösungsmittel um so ungültiger wird, je geringer die in ihnen wirksamen Molekularkräfte sind, und aus der zweiten Bedingung folgt, daß es für den gegebenen Zustand eines Lösungsmittels für verschiedene Elemente mit einem von dem Verhältnis der Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  abhängigen verschiedenen Genauigkeitsgrade erfüllt ist. Die Erfahrung liefert auch hierfür bestätigende Resultate.

(Eingegangen 24. April 1905.)

**4. Über eine Theorie  
des elektrischen und dielektrischen Verhaltens  
der Leiter zweiter Klasse;  
von C. Fredenhagen.**

In der vorstehenden Abhandlung sind wir zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die elektrolytische Dissoziation ist thermodynamisch einzig und allein durch eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte charakterisiert. 2. Die Ausdrucksweise, daß die Spaltungsprodukte eines Elektrolyten elektrisch geladen sind, ist in thermodynamischer Hinsicht nur ein bildlicher Ausdruck für ihre binär-äquivalente Koppelung und sagt nichts über die Ursache dieser Koppelung aus. 3. Die molekularen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen eines Lösungsmittels bewirken eine binär-äquivalente Koppelung der in ihm befindlichen Spaltungsprodukte. 4. Andere Kräfte gleicher oder wenigstens ähnlicher Größenordnung, die eine solche Koppelung herbeiführen könnten, sind nicht vorhanden.

Wenn aber die elektrolytische Dissoziation allein durch die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte charakterisiert ist, so ergibt sich hieraus die Folgerung, daß sich chemische Vorgänge überall dort, wo sie binär-äquivalent gekoppelt erfolgen, unter den geeigneten Bedingungen (Anordnung als galvanisches Element, geschlossener Leiterkreis) als galvanischer Strom äußern müssen. Kein anderer als Faraday hat übrigens eine durchaus ähnliche Auffassung von dem Wesen der galvanischen Elektrizität vertreten, wie sie in dieser Folgerung zum Ausdruck kommt. Helmholtz sagt von ihm in seiner bekannten Faraday-Gedächtnisrede, daß er wiederholt die Überzeugung ausgesprochen habe, daß die beiden unter dem Namen der chemischen Verwandtschaft und der Elektrizität bekannten Naturkräfte durchaus identisch seien. In den Schriften Faradays selbst findet sich unter anderem folgende Stelle: „Die Einerleiheit der Kraft, welche den Volta-



schen Strom oder das elektrische Agens ausmacht, mit derjenigen, welche die Elemente elektrisch zusammenhält, oder in anderen Worten, mit der chemischen Verwandtschaft, schien darauf hinzudeuten, daß die Elektrizität der Säule nichts anderes sei, als eine Äußerungs-, Erscheinungs- oder Daseinsweise der wahren chemischen Aktion oder vielmehr ihrer Ursache, und ich habe demgemäß bereits gesagt, daß ich mit denen übereinstimme, welche glauben, daß die Elektrizität von chemischen Kräften hergegeben werde.“<sup>1)</sup>

Wenn wir das bekannte Helmholtzsche Bild, daß Wärme eine ungeordnete, Arbeit aber eine geordnete Bewegung der Moleküle darstelle, etwas modifizieren, so können wir unter Verwertung der in der vorstehenden Abhandlung gezogenen Folgerungen der Faradayschen Auffassung die folgende einfache Form geben: „Ungeordnete chemische Vorgänge äußern sich als Wärme, binär-äquivalent gekoppelte als galvanischer Strom.“ Die Kräfte, die diese binär-äquivalente Koppelung herbeiführen, sind die zwischen den Molekülen der Verbindungen wirkenden Molekularkräfte, und es müßte hiernach das elektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse von der Größe der in ihnen wirkenden Molekularkräfte abhängen. Dieser Schluß aber läßt sich an der Erfahrung prüfen, und wir werden im folgenden sehen, ob die sich aus ihm ergebenden Folgerungen mit dem tatsächlichen Verhalten der Leiter zweiter Klasse übereinstimmen.“<sup>2)</sup>

Da nach unserer Auffassung der galvanische Strom nur eine besondere, an die binär-äquivalente Koppelung gebundene Äußerungsform der chemischen Energie darstellt, so ergibt sich hieraus ohne weiteres das Faradaysche Gesetz, daß nämlich einem bestimmten chemischen Umsatz auch immer ein bestimmter Strom entspricht. Vorausgesetzt ist hierbei, daß der

---

1) Vgl. W. Ostwald, „Die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre“ p. 550.

2) Wenn wir uns dabei die Umsetzung chemischer in elektrische Energie durch das Bild der elektrisch geladenen Spaltungsprodukte plausibel machen wollen, so können wir uns immerhin, wie in der vorhergehenden Abhandlung bemerkt, vorstellen, daß die Spaltungsprodukte überall dort, wo sie binär-äquivalent gekoppelt, zugleich auch mit elektrischen Ladungen versehen sind.

betreffende chemische Vorgang vollständig binär-äquivalent gekoppelt erfolgt. Wenn dies nicht oder nur teilweise der Fall ist, kann sich die chemische Energie entweder überhaupt nicht oder nur zum Teil als elektrische Energie äußern, wie wir dies schon in der vorstehenden Abhandlung dargelegt haben.

Im weiteren wollen wir nunmehr untersuchen, in welcher Weise der binär-äquivalente Verlauf chemischer Vorgänge von dem Zustande des betreffenden Systems abhängt. Da es sich bei den elektrolytischen Vorgängen um Reaktionsvorgänge handelt, so müssen wir das Gleichgewicht einer Verbindung mit ihren Spaltungsprodukten als ein dynamisches auffassen. Nach dem Massenwirkungsgesetz sind alle chemischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade in ihre Spaltungsprodukte zerfallen. Die dynamische Auffassung der chemischen Gleichgewichte besagt nun, daß in einem chemischen System ein andauernder Austausch der Spaltungsprodukte zwischen den verschiedenen Molekülen stattfindet. Hieraus folgt aber nach der kinetischen Auffassung, daß unter allen Umständen ein gewisser Bruchteil dieses Austausches binär-äquivalent gekoppelt stattfinden muß, daß also für diesen Bruchteil des Gesamtaustausches der Austausch in der Weise erfolgt, daß die Spaltungsprodukte auch in das kleinste Raumteilchen nur in äquivalenten Mengen ein- und austreten. Wir haben also zu unterscheiden zwischen der Gesamtdissoziation und dem Bruchteil dieser Gesamtdissoziation, für den der Ausgleich binär-äquivalent gekoppelt erfolgt.

Die Größe dieses Bruchteiles hängt naturgemäß von dem Zustande des betreffenden Systems ab, was wir uns etwa in folgender Weise veranschaulichen können. Im idealen Gasraum entspricht dem chemischen Gleichgewicht nach der kinetischen Auffassung ein regelloses Spiel der Atome — wenn wir für einen Augenblick die Spaltungsprodukte der Verbindung Atome nennen —, das sich darin äußert, daß in den kleinsten Raumteilchen ihre Konzentrationen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Je weiter wir uns von dem idealen Gaszustande entfernen, d. h. je mehr die Wirkung der Molekularkräfte zunimmt, um so mehr wird durch die volumverringende Wirkung dieser Kräfte das regellose Spiel der Atome zu einem zwangsweise geregelten, und die eintretenden Abweichungen der Kon-

zentrationen der Komponenten von einem durch ihre Äquivalenztheit bestimmten Grenzwert immer geringer. Nach der Wahrscheinlichkeit wird dabei stets ein gewisser Bruchteil der Bewegung der Atome beider Komponenten in der Weise erfolgen, daß für ihn auch während des Reaktionszustandes eine Äquivalenztheit besteht, d. h. daß für diesen Bruchteil der Gesamtdissoziation sich die Spaltungsprodukte wie binär-äquivalent gekoppelt verhalten. Im idealen Gasraum wird dieser Bruchteil der Atombewegung ungeheuer gering sein, aber mit wachsender Wirkung der Molekularkräfte, d. h. mit abnehmendem Volumen, wird er zunehmen, und bei sehr großen Molekularkräften wird praktisch die ganze Atombewegung binär-äquivalent gekoppelt erfolgen.

Da nun die binär-äquivalent gekoppelt erfolgenden chemischen Vorgänge nach unserer Auffassung das elektrische Verhalten des betreffenden Systems bedingen, so können wir diesen Bruchteil der Gesamtdissoziation als Ionendissoziation bezeichnen, womit wir jedoch keine andere Vorstellung als die der binär-äquivalenten Koppelung verbinden. Nach den vorstehenden Ausführungen kann die Ionendissoziation stets nur einen Bruchteil der Gesamtdissoziation betragen. Ihr relativer Betrag im Vergleich zu dieser wächst mit zunehmenden Molekularkräften und kann bei sehr großen Molekularkräften praktisch gleich 1 werden. Der absolute Betrag der Ionendissoziation, das ist also die Anzahl der binär-äquivalent gekoppelten Spaltungsprodukte, hängt von den Affinitätskonstanten und den Konzentrationen der das System bildenden Verbindungen ab, und ist außerdem, wie in der vorstehenden Abhandlung dargelegt, eine Funktion der in dem System wirksamen Molekularkräfte.

Der absolute und der relative Betrag der Ionendissoziation müssen nun nach unserer Auffassung für das elektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse ausschlaggebend sein, und es fragt sich zunächst, in welcher Weise sich diese beiden Faktoren geltend machen. Es ergibt sich ziemlich einfach, daß die Dielektrizitätskonstante außer von einem etwaigen Einfluß der Dichte ausschließlich von dem relativen Betrage der Ionendissoziation abhängt, und daß die Zahl der Ionen auf sie ohne Einfluß ist. Von dem Einfluß der Raumerfüllung

abgesehen, müßte hiernach ein System eine um so größere Dielektrizitätskonstante besitzen, je vollkommener die binär-äquivalente Koppelung seiner Spaltungsprodukte ist. Die elektrische Leitfähigkeit ist im Gegensatz hierzu weniger von dem relativen als von dem absoluten Betrage der Ionendissoziation abhängig. Außerdem aber hängt sie noch von einer anderen Größe ab, die den Namen einer Wanderungsgeschwindigkeit erhalten hat, und die sich aus der Geschwindigkeit ergibt, mit der sich Störungen des Gleichgewichtes in dem betreffenden System fortpflanzen.<sup>1)</sup>

1) Man definiert die Wanderungsgeschwindigkeit gewöhnlich als die durch den Reibungswiderstand bedingte Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen unter dem Einfluß einer bestimmten Kraft bewegen. Da man den Reibungswiderstand, den die Ionen im Lösungsmittel erfahren, als sehr groß ansehen kann, so ergibt diese Auffassung in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die Geschwindigkeit der Ionen der wirkenden Kraft proportional ist. Der Verfasser möchte hier darauf hinweisen, daß auch eine etwas weniger grob-mechanische Auffassung zu demselben Resultat führt. Denn wenn wir die Wanderungsgeschwindigkeiten einfach der Tatsache gemäß als die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von Gleichgewichtsstörungen bezeichnen und uns keine weiteren Vorstellungen über ihren jedenfalls sehr komplizierten Mechanismus machen, so folgt diese Proportionalität, wenn wir, wie es durchaus berechtigt erscheint, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der treibenden Kraft proportional setzen. Als treibende Kraft aber hätten wir das an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt vorhandene Konzentrationsgefälle anzusehen, auf das wir die an der Elektrode vorhandene Potentialdifferenz nach der Nernstschen osmotischen Theorie ja stets zurückführen können.

Das Kohlrauschsche Gesetz der Unabhängigkeit der Wanderung der Ionen folgt bei beiden Auffassungen aus fast derselben Überlegung, indem man in dem einen Falle annimmt, daß sich die Ionen nur durch das reine Lösungsmittel bewegen, und in dem anderen noch hinzufügt, daß sie fast ausschließlich mit den Komponenten des Lösungsmittels reagieren. Man sieht auch aus beiden Auffassungen, daß dies Gesetz nur ein Grenzgesetz für sehr verdünnte Lösungen darstellt.

In der Mehrzahl der Fälle führen somit beide Auffassungen zu demselben Resultate; jedoch bietet unsere manche Vorteile. So z. B. führt sie, da die elektrolytischen Vorgänge zwangsweise binär-äquivalent erfolgen, zu einem Resultat, das aus der anderen Auffassung sich nur gezwungen ergeben würde und bisher noch nicht gezogen ist, daß nämlich die beiden Spaltungsprodukte eines Lösungsmittels gleich schnell wandern müssen, vorausgesetzt, daß sie wirklich an der Elektrode zur Abscheidung gelangen. Anderenfalls muß auf die Elektrodenvorgänge Rücksicht genommen werden. Beim Wasser sind die Spaltungsprodukte der Wasser-

Wir wollen zunächst auf das dielektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse eingehen. Wenn wir von einem etwaigen Einfluß der Dichte absehen, so hängt es nur von der Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte oder dem relativen Werte der Ionendissoziation ab. Da diese mit zunehmender Kondensierung des Systems zunimmt, muß somit gleichzeitig sein dielektrisches Verhalten anwachsen. Alle Momente, die für eine weitgehende Kondensierung charakteristisch sind, wie die Oberflächenspannung und die Verdampfungswärme und auch die Kompressibilität müssen somit gleichzeitig für ein hohes dielektrisches Verhalten charakteristisch sein. Daß in der Tat eine solche Parallelität vorhanden ist, darauf hat wohl zuerst Brühl<sup>1)</sup> hingewiesen. Wir geben in nachstehender Tabelle eine Zusammenstellung der entsprechenden Daten für die wichtigeren der bisher untersuchten anorganischen Lösungsmittel und fügen zum Vergleich die Angaben über das Benzol hinzu. Von unserem Standpunkte ist zu dieser Tabelle zu bemerken, daß eine völlige Parallelität nur bei einfach binären Verbindungen zu erwarten ist. Bei komplizierteren Verbindungen werden sich mit der Kondensierung des Systems zugleich eine Reihe weiterer Faktoren ändern, die auf die Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung wenig oder gar keinen Einfluß haben, dagegen aber die Werte der Verdampfungswärmen, Oberflächenspannungen und Kompressibilitäten deutlich beeinflussen.

stoff und die Hydroxylgruppe. Da an der Anode jedoch nicht die Hydroxylgruppe, sondern nur Sauerstoff zur Abscheidung gelangt, so kommt es darauf hinaus, daß in Wirklichkeit nicht die einwertige Hydroxylgruppe, sondern der zweiwertige Sauerstoff der Wanderung unterliegt, wobei er sich mit dem nicht abgeschiedenen Wasserstoff stets wieder zur Hydroxylgruppe vereinigt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoff- und des Hydroxylions müßten sich hiernach wie 2 zu 1 verhalten. Die praktischen Bestimmungen ergeben etwa 318 zu 174, so daß dieses Verhältnis ziemlich angenähert erfüllt ist. Daß keine vollständige Übereinstimmung vorliegt, kann an Meßfehlern, aber nach unserer Auffassung ebensogut daran liegen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten durch Zusätze beeinflusst werden, und daß sie schon in verdünnten Säure- und Alkalilösungen, deren man zur Bestimmung dieser Zahlen bedarf, nicht mehr völlig mit denen in reinem Wasser übereinstimmen.

1) J. W. Brühl, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 30. p. 1. 1899.

	Dielektrizitäts- konstante		Verdampfungs- wärme bei Atmosphären- druck		Gehobene Molekelzahl <sup>6)</sup>	Kritische Temperatur	Kritischer Druck
Wasser	+17°	81,7 <sup>1)</sup>	+100°	536	337	365	197
Ammoniak	-34	22 <sup>2)</sup>	-34	329	2460	+130	115
Schwefeldioxyd	+14	13,75 <sup>3)</sup>	-10	92	521	+157	79
Cyanwasserstoff	+21	95 <sup>4)</sup>	+26	211 <sup>5)</sup>	—	—	—
Ameisensäure	+20	57 <sup>1)</sup>	+99	103	64,3	—	—
Methylalkohol	+16	32,5 <sup>1)</sup>	+66	267	60	+236	73
Äthylalkohol	+15	21,7 <sup>1)</sup>	+78	205	38,5	+234	65
Benzol	+18	2,2 <sup>1)</sup>	+80	92	27,3	288	48

Von großem Einfluß auf die Werte dieser Größen ist die Temperatur. Ein exakter Vergleich für verschiedene Lösungsmittel setzt weiter die Berücksichtigung ihrer kritischen Daten voraus. Daher sind diese in der Tabelle aufgenommen, und außerdem allen einzelnen Werten die Temperaturen beigegeben, bei denen sie gefunden wurden. Daten, denen keine Literaturnachweise beigegeben, sind den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Da die Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen mit steigender Temperatur abnehmen, so folgt dasselbe für das dielektrische Verhalten. Und es ist ja durch umfangreiche Untersuchungen besonders von Drude<sup>1)</sup> und Abegg<sup>2)</sup> nachgewiesen worden, daß die Dielektrizitätskonstante fast ausnahmslos aller Stoffe mit steigender Temperatur abnimmt.

1) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 267. 1897.

2) W. D. Coolidge, Wied. Ann. 69. p. 125. 1899.

3) H. M. Goodwin u. M. de Kay Thompson, Physik. Review 9. p. 38. 1899.

4) H. Schlundt, Journ. of phys. Chem. 5. p. 157. 1901.

5) M. Berthelot, Thermochemie 2. p. 168.

6) Die Zahlen für Ammoniak und Schwefeldioxyd sind nach Angaben von L. Grunmach, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1900. p. 829, berechnet und beziehen sich auf -29 bez. -25°. Die übrigen Angaben sind nach K. Schiff, Liebigs Ann. 223. p. 47. 1884, und beziehen sich auf die Siedetemperaturen unter Atmosphärendruck. Vgl. auch W. Ostwald, Lehrbuch I. p. 526.

7) P. Drude, l. c.

8) R. Abegg, Wied. Ann. 60. p. 54. 1897.

Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand macht die Dielektrizitätskonstante aller Leiter zweiter Klasse einen Sprung und ist für den festen Zustand stets kleiner wie für die flüssigen. Z. B. ist die Dielektrizitätskonstante des Eises ungefähr gleich 3, während die des flüssigen Wassers bei gleicher Temperatur größer als 80 ist. Bei unserer Auffassung ist dies Ergebnis offenbar so zu deuten, daß im festen Zustande zwischen den verschiedenen Molekülen nur ein sehr mangelhafter Austausch der Spaltungsprodukte stattfindet, der vielleicht durch einen kristallinen Zustand verursacht wird, während wir uns diesen Austausch im flüssigen Zustande als mehr oder weniger vollkommen vorstellen können. Beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand kann eine auf ähnliche Ursachen zurückzuführende Diskontinuität nicht vorhanden sein. Wir werden erwarten, daß sich die Dielektrizitätskonstante bei dieser Zustandsänderung in derselben Weise wie die in dem System wirksamen Molekularkräfte, also mehr oder wenig stetig ändern. In Übereinstimmung hiermit hat z. B. Eversheim<sup>1)</sup> gefunden, daß die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Schwefeldioxyds in dem Intervall von 14 bis 157° von 14,3 auf 2,1 abnimmt, wobei in der Nähe der bei 154,2° liegenden kritischen Temperatur ein relativ starker Abfall, jedoch kein Sprung stattfindet.

Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Oberflächenspannung ist von N. A. Hesehus<sup>2)</sup> näher untersucht worden an Gemischen von Äther und Chloroform, sowie von Alkohol und Wasser. Es ergab sich, daß der Temperaturkoeffizient beider Eigenschaften nahe derselbe war, und daß beide Eigenschaften sich in gleicher Weise mit der Zusammensetzung der Gemische ändern, und den Gemischen mit einer maximalen Oberflächenspannung auch eine maximale Dielektrizitätskonstante zukommt.

Was die Dielektrizitätskonstante der Lösungen anbetrifft, so kann sie von der des reinen Lösungsmittels nur insofern verschieden sein, als durch die Auflösung des betreffenden Stoffes die Molekularkräfte und die Dichte des Lösungsmittels

1) P. Eversheim, *Ann. d. Phys.* 8. p. 539. 1902; 13. p. 492. 1904.

2) N. A. Hesehus, *Jahrb. d. Elektrochem.* 7. p. 155. 1900.



beeinflusst werden. Solche Änderungen sind aber bei verdünnten Lösungen mehr oder weniger gering, und die Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen kann daher von der des reinen Lösungsmittels nur unwesentlich verschieden sein. Die umfangreichen Messungen von Drude<sup>1)</sup> liefern auch für dieses Resultat völlige Bestätigung. Selbstverständlich ist natürlich, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösungen ebenso wie die der reinen Lösungsmittel mit steigender Temperatur abnimmt.

Unsere Auffassung läßt auch voraussehen, daß die Leiter zweiter Klasse gegen elektrische Wellen verschiedener Schwingungszahlen ein verschiedenes Verhalten zeigen. Nach unserer Auffassung wird die Fortpflanzung der elektrischen Energie durch die binär-äquivalent erfolgenden Zusammenstöße oder Oszillationen der Spaltungsprodukte des Elektrolyten vermittelt. Solange wir mit Wechselströmen arbeiten, deren Wechselzahl klein ist, gegen die Zahl dieser binär-äquivalenten Oszillationen kann eine praktisch quantitative Fortpflanzung der elektrischen Energie durch den Elektrolyten stattfinden. Sobald aber beide von gleicher Größenordnung sind, kann die elektrische Energie bei ihrem Eintritt in den Elektrolyten nicht vollständig von den Oszillationen der Spaltungsprodukte aufgenommen werden. Es wird demnach auch keine quantitative Fortpflanzung durch den Elektrolyten möglich sein. Nur ein Teil der hineingeschickten elektrischen Energie wird somit den Elektrolyten als elektrische Energie verlassen können, während der andere absorbiert und in Wärme umgesetzt wird. Wie weitgehend die betreffenden Wellen absorbiert werden, wird dabei von dem Verhältnis ihrer Schwingungszahl zur Zahl der binär-äquivalenten Oszillationen, und von der Dicke der Flüssigkeitsschicht abhängen. Wenn endlich die Schwingungszahl groß ist gegen die Zahl der Oszillationen, so wird eine Fortleitung der elektrischen Energie praktisch überhaupt nicht mehr eintreten, und die elektrische Energie muß vollständig absorbiert werden, wenn nicht irgend ein anderer Vorgang ihre Fortleitung übernimmt, wobei andere Reaktionen, und schließlich bei Lichtwellen Vorgänge innerhalb der einzelnen Moleküle in Frage kommen könnten.

1) P. Drude, l. c.



Da die Zahl sowohl der binär-äquivalent wie der überhaupt erfolgenden Oszillationen der Spaltungsprodukte von Elektrolyt zu Elektrolyt verschieden ist, so wird diese Erscheinung in verschiedenen Elektrolyten bei sehr verschiedenen Wechselzahlen des elektrischen Stromes eintreten. Wir können hierbei erwarten, daß die Absorption der elektrischen Wellen *ceteris paribus* schon bei um so größeren Wellenlängen stattfindet, je zusammengesetzter die binär-äquivalent gekoppelten Spaltungsprodukte sind, und ein je größeres Verbindungsgewicht sie besitzen. Es sei nur ein Fall angeführt, der deutlich für unsere Auffassung spricht. Drude hat bei seinen erwähnten umfangreichen Messungen unter anderem gefunden, daß sich die Dielektrizitätskonstante des Amylalkohols bei langsamen elektrischen Schwingungen gleich 16, bei schnellen aber nur gleich 4 ergibt, und daß das Absorptionsvermögen des Amylalkohols für 75 cm lange Wellen etwa ebenso groß ist als dasjenige einer Kupfersulfatlösung von etwa 20000 mal größerer Leitfähigkeit.

Wir wenden uns nunmehr dem elektrischen Leitvermögen der Leiter zweiter Klasse zu, das von dem absoluten Betrage der Ionendissoziation, also von der Konzentration der Ionen und von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten abhängt. Da nach dem Massenwirkungsgesetz alle Verbindungen mehr oder weniger in ihre Spaltungsprodukte zerfallen sind, und nach der Wahrscheinlichkeit stets ein, wenn auch unter Umständen ungeheuer geringer Bruchteil als Ionendissoziation funktionieren muß, und da wir keinen Grund haben, anzunehmen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten jemals gleich Null werden, so führt unsere Auffassung im Einklang mit der Erfahrung<sup>1)</sup> zu dem Resultate, daß keine Verbindung ein absoluter Nichtleiter sein kann, sondern daß alle eine wenn auch zuweilen ungeheuer geringe Leitfähigkeit besitzen müssen.

Irgend welche Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten von der Natur des Lösungsmittels sind bisher nicht entwickelt worden. Nur zu einem Resultat hat die Erfahrung bisher geführt, das auch im Einklang steht mit den theoretischen Vorstellungen, die man sich

1) Vgl. z. B. H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden 2. p. 274.

über die Natur der Wanderungsgeschwindigkeiten bilden kann, daß nämlich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in allen Lösungsmitteln ausnahmslos mit der Temperatur zunehmen.

Die Gesamtkonzentration der Spaltungsprodukte eines reinen Lösungsmittels hängt von der Affinitätskonstanten und von der aktiven Menge des Lösungsmittels ab. Mit steigender Temperatur nimmt die aktive Menge des Lösungsmittels zu; die Affinitätskonstante kann dagegen sowohl ab- wie zunehmen, jedoch ist das erstere das bei weitem häufigere. Theoretisch kann die Gesamtkonzentration der Spaltungsprodukte mit der Temperatur daher sowohl zu- wie abnehmen. Da die Leitfähigkeit nun nicht von der absoluten Konzentration der Spaltungsprodukte überhaupt, sondern von der absoluten Konzentration der Ionen abhängt, so müssen wir Rücksicht darauf nehmen, wie sich die binär-äquivalent koppelnden Molekularkräfte des Lösungsmittels mit der Temperatur ändern. Diese nehmen aber ausnahmslos mit steigender Temperatur ab. Je nachdem nun die Gesamtdissoziation mit der Temperatur schneller zunimmt, als die Wirkung der Molekularkräfte abnimmt, oder diese schneller zurückgeht, als die erstere anwächst, kann die Ionendissoziation mit der Temperatur sowohl zu- wie abnehmen. Für die Leitfähigkeit des Lösungsmittels kommt dann als weiterer Faktor noch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hinzu, die mit steigender Temperatur zunimmt. Ob nun die resultierende Leitfähigkeit, die somit von drei Faktoren, von der Gesamtdissoziation, von den Molekularkräften und von den Wanderungsgeschwindigkeiten abhängt, mit der Temperatur zu- oder abnimmt, hängt von den Temperaturfunktionen der einzelnen Faktoren ab. Da diese Funktionen nun keineswegs geradlinig zu sein brauchen, so läßt sich über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Lösungsmittels mit der Temperatur überhaupt keine Voraussage machen, sondern es ist a priori jeder Verlauf möglich. Auch dies entspricht den Tatsachen, denn während z. B. die Leitfähigkeit des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur mit der Temperatur zunimmt, können wir ziemlich sicher annehmen, daß sie noch unterhalb der kritischen Temperatur einen Umkehrpunkt zeigt, und wieder geringer wird.

Bei Lösungen liegen die Verhältnisse noch komplizierter,

da hier noch die Ionendissoziation der gelösten Verbindungen zu berücksichtigen ist. Die Affinitätskonstante einer gelösten Verbindung ist nun in doppelter Weise von der Temperatur abhängig, wie man mit Berücksichtigung der vorhergehenden Abhandlung leicht übersieht. Sie hängt erstens davon ab, wie sich die Affinitätskonstante der betreffenden Verbindung in der Gasphase mit der Temperatur ändert, und ist zweitens in der vorhin dargelegten Weise eine Funktion der binär-äquivalent koppelnden Kraft des Lösungsmittels. Für Säuren und Basen wirkt dieser letztere Einfluß stets in der Weise, daß die Affinitätskonstante mit steigender Temperatur zunimmt, und die Dissoziation somit zurückgedrängt wird. Von der aus beiden Einflüssen resultierenden Gesamtdissoziation ist nur ein gewisser Bruchteil binär-äquivalent gekoppelt, d. h. als Ionen-dissoziation anzusehen. Der Wert dieses Bruchteiles hängt für verdünnte Lösungen ausschließlich von der binär-äquivalent koppelnden Kraft des Lösungsmittels ab, und muß daher mit zunehmender Temperatur geringer werden. Die Wanderungsgeschwindigkeiten wachsen auch hier mit der Temperatur stark an; aber der Einfluß des Lösungsmittels wird in der Regel doch der überwiegende sein. Die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen wird daher in der Regel mit steigender Temperatur durch ein Maximum gehen, dessen Lage in erster Linie von der Natur des Lösungsmittels abhängt, und das bei um so höherer Temperatur liegen wird, je höhere Werte die kritischen Daten des betreffenden Lösungsmittels besitzen. Die bisher über diese Frage vorliegenden Untersuchungen haben in Übereinstimmung hiermit ergeben, daß das Maximum der Leitfähigkeit für verschiedene Lösungsmittel mit allerdings ziemlichen Schwankungen, die von der Natur der gelösten Verbindungen abhängen, um die folgenden Temperaturen herum liegen: Wasser höher als  $300^{\circ 1)}$ , flüssiges Ammoniak  $+12^{\circ 2)}$ , flüssiges Schwefeldioxyd  $-25^{\circ 3)}$ , Methylalkohol  $+150^{\circ 4)}$ , Äthylalkohol  $+100^{\circ 4)}$

1) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 276. 1901.

2) E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Amer. Chem. Journ. 24. p. 83.

3) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. 39. p. 513. 1902.

4) Ch. A. Kraus, Phys. Rev. 18. p. 40 u. 89. 1904.

Hagenbach<sup>1)</sup> und Eversheim<sup>2)</sup> haben die Leitfähigkeit von Lösungen in Schwefeldioxyd bis über den kritischen Punkt hinaus verfolgt und gefunden, daß sich die Leitfähigkeit in der Nähe der kritischen Temperatur schnell aber stetig ändert, und daß auch jenseits derselben in der reinen Gasphase noch eine meßbare Leitfähigkeit vorhanden ist. Daß sich auch dieses Resultat in Übereinstimmung mit den hier dargelegten Anschauungen befindet, braucht wohl kaum näher ausgeführt zu werden.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß sich diese Auffassung auch auf die metallischen Leiter ausdehnen läßt, wenn man nämlich annimmt, daß alle elementaren Stoffe in jedem Zustand ein Gleichgewicht verschiedener Wertigkeitsstufen darstellen, die sich voneinander nur durch einen verschiedenen Energieinhalt unterscheiden und daher durch Aufnahme oder Abgabe von Energie ineinander übergehen können, und daß sich eine geeignete Störung dieses Gleichgewichtszustandes als galvanischer Strom zu äußern vermag. Hieraus würde unter anderem folgen, daß ebenso wie alle Verbindungen eine gewisse elektrolytische, so alle elementaren Stoffe eine gewisse metallische Leitfähigkeit besitzen müssen.

Der Verfasser hat sich im vorstehenden zu zeigen bemüht, daß die hier gegebene Auffassung allen bekannten experimentellen Tatsachen in ungezwungener Weise gerecht wird, was bei der bisherigen Auffassung schon aus dem Grunde nicht der Fall sein konnte, weil diese auf die Frage nach der Ursache der elektrolytischen Dissoziation überhaupt keine Antwort gibt. Ein weiterer Vorteil unserer Auffassung liegt darin, daß sie den Zusammenhang zwischen dem elektrischen und dielektrischen Verhalten der Leiter zweiter Klasse in übersichtlicher Weise darlegt, und endlich dürfte auch das als ein Vorteil aufzufassen sein, daß sie zu einer Reihe neuer Fragestellungen sowohl über die Wirkung der sogenannten Molekularkräfte, wie über das Wesen der galvanischen Elektrizität Anlaß gibt. Der Verfasser hat daher geglaubt, die vorstehenden Darlegungen publizieren zu sollen, obwohl ihrer exakten quanti-

---

1) A. Hagenbach, l. c.

2) P. Eversheim, l. c.

tativen Formulierung vorderhand noch ziemliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

Bezüglich der Leiter zweiter Klasse können wir zusammenfassend sagen: Chemische Vorgänge, die binär-äquivalent gekoppelt verlaufen, vermögen sich unter den geeigneten Bedingungen als galvanischer Strom zu äußern. Zunehmende Molekularkräfte begünstigen einen derartigen Verlauf chemischer Vorgänge. Es besteht somit eine Parallelität zwischen dem elektrischen Verhalten der Leiter zweiter Klasse und den in ihnen wirksamen Molekularkräften. Das dielektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse hängt von der Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung, ihre elektrolytische Leitfähigkeit von dem absoluten Betrage der gekoppelten Spaltungsprodukte und außerdem von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten ab.

Leipzig, Theoret.-physik. Inst., April 1905.

(Eingegangen 24. April 1905.)

### 5. *Über die dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten*

(nach Versuchen von P. Leppelmann mitgeteilt);  
von A. Heydweiller.

Auch durch leitende Flüssigkeiten, wie Salzlösungen in Wasser und Alkohol, kann man bekanntlich eine Funkenentladung erzwingen durch hinreichend große und schnell gesteigerte Spannungsunterschiede zwischen zwei Metallelektroden. Die erforderlichen Spannungsunterschiede oder besser Spannungsgefälle bestimmen die *dielektrische Festigkeit*, die eine ebenso charakteristische elektrische Konstante für die betreffende Substanz darstellt, wie etwa Leitvermögen und Dielektrizitätskonstante.

Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob und in welcher Weise sie durch das Leitvermögen beeinflusst wird, nachdem für Gase nachgewiesen ist, daß ihre dielektrische Festigkeit, wenigstens gegen plötzliche Spannungsänderungen, stark herabgesetzt wird bei Erhöhung des Leitvermögens durch Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlung u. dergl.

Zu Versuchen hierüber wurden wässrige Salz- und Säurelösungen benutzt und zwar in geringen Konzentrationen bis höchstens  $\frac{1}{20}$  normal, wobei das Leitvermögen, wenn man vom destillierten Wasser ausgeht, im Verhältnis von 1:1000 und mehr sich ändert. — Eine oder mehrere parallel geschaltete Leidener Flaschen wurden mit einer Holtzschen Influenzmaschine geladen, die Spannung mit einem Heydweillerschen Hochspannungselektrometer<sup>1)</sup> bestimmt, und die Entladung durch eine 2 mm dicke Kupferleitung geschickt, die an zwei Stellen durch Funkenstrecken unterbrochen war. Die erste, von der Leidener Flasche aus gerechnet, war eine Luftfunkenstrecke zwischen Messingkugeln von 2 cm Durchmesser in veränderlichem Abstand, die zweite befand sich zwischen Messingkugeln von 1,4 cm oder 1 cm Durchmesser im Abstand

1) A. Heydweiller, Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. p. 377. 1892; Wied. Ann. 48. p. 110. 1893.

von 0,4 bis 0,5 mm im Wasser, dem durch allmählich gesteigerte Zusätze von Salzen oder Säuren ein zunehmendes Leitvermögen erteilt wurde; zum Schluß jeder Beobachtungsreihe wurde der Versuch mit dem Ausgangswasser wiederholt. Für das Wasser und jede der benutzten Lösungen wurde das Leitvermögen nach Kohlrauschs Methode bestimmt.

Bei kleineren Luftfunkenstrecken findet eine Funkenentladung durch die Flüssigkeit nicht statt; läßt man jene aber allmählich wachsen und steigert damit den Spannungsunterschied der Kondensatorbelegungen, so tritt schließlich der Funkenübergang ein, und man kann nach dem ersten Durchbrechen der Flüssigkeit weitere Funken bei wesentlich geringeren Spannungen erhalten. Unterbricht man aber die Beobachtungen eine Zeitlang, so ist von neuem der höhere Wert für den folgenden ersten Funkenübergang durch die Flüssigkeit erforderlich. Es tritt hier — in verstärktem Maße — dieselbe Erscheinung auf, wie sie auch bei Gasen beobachtet wurde.<sup>1)</sup> Die Unterschiede zwischen den höheren Anfangswerten und den späteren sind bei kleinem Leitvermögen beträchtlich, nehmen aber mit wachsendem Leitvermögen ab. Naturgemäß sind die einzelnen Beobachtungswerte sowohl für die Anfangsfunken, wie für die späteren, starken Schwankungen unterworfen, die Mittelwerte aber zeigen einen regelmäßigen Gang, und zwar wächst im allgemeinen mit wachsendem Leitvermögen die Luftfunkenstrecke und damit der beobachtete Spannungsunterschied zwischen den Kondensatorbelegungen. Es wäre aber unrichtig, daraus auf eine mit dem Leitvermögen zunehmende dielektrische Festigkeit der Lösungen zu schließen. Vielmehr ist das Gegenteil richtig.

Bei jedem Funken in der Luftstrecke ladet sich das zwischen den beiden Funkenstrecken gelegene Leiterstück auf eine Spannung, dessen Maximalwert abhängig ist: erstens von der Spannung der Leidener Flasche, zweitens von der Ladungszeit, bez. der Oszillationsdauer der auftretenden elektrischen Schwingungen, und drittens von der Geschwindigkeit des Ladungsverlustes durch die zweite Flüssigkeitsfunkenstrecke, durch welche jenes Leiterstück in leitender Verbindung

1) F. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 69. 1889.

ist mit der zweiten Kondensatorbelegung bez. der Erde. Die Versuchsbedingungen sind derart, daß der Spannungsausgleich zwischen der Leidener Flasche und dem mittleren Leiterstück oszillierend erfolgt, und das letztere würde, von Ladungsverlust und Dämpfung abgesehen, das Maximum der Spannung in einer Viertelperiode erreichen. Die Dauer der letzteren ist aber nach bekannter Theorie, wenn, wie hier, der Ladungsausgleich zwischen zwei Leitern sehr verschiedener Kapazität erfolgt, wesentlich bestimmt durch die Größe der *kleineren* der beiden Kapazitäten, hier die des mittleren Leiterstückes. Bezeichnet man diese in elektrostatischem Maße mit  $c$ , die Selbstinduktion der Verbindungsleitung in elektromagnetischem Maße mit  $p$ , so ist in erster Annäherung die Dauer der vollständigen elektrischen Schwingung

$$T_1 = \frac{2\pi}{3 \cdot 10^{10}} \sqrt{c \cdot p}.$$

Die Kapazität  $c$  des Zwischenstückes liegt wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten des Wassers zum größten Teile in der Flüssigkeitsfunkenstrecke, deren eine Elektrode zur Erde abgeleitet ist, und läßt sich daher nach Formeln berechnen, die W. Thomson, Lord Kelvin<sup>1)</sup>, angegeben hat. Sie ergibt sich danach für die vorliegenden Verhältnisse von der Größenordnung  $c = 100$  cm. Es ist dies indessen nur ein unterer Grenzwert, da noch die Kapazität der übrigen Teile hinzukommt, die sich nur in roher Annäherung berechnen läßt.

Zur Berechnung des Selbstinduktionskoeffizienten  $p$  für die in Betracht kommenden sehr schnellen Stromänderungen stehen die Formeln von Stefan<sup>2)</sup> zur Verfügung und ergeben hierfür die Größenordnung  $p = 1000$  cm, was ebenfalls wieder als ein unterer Grenzwert aufzufassen ist.

Es ergibt sich hiernach

$$\frac{T_1}{2\pi} > 10^{-8} \text{ sec},$$

womit die untere Grenze festgelegt ist. Bezüglich der oberen Grenze läßt mit ziemlicher Sicherheit sich behaupten, daß  $c$

1) W. Thomson, Repr. of papers on El. and Magn. p. 86. 1872; vgl. auch A. Heydweiller, Wied. Ann. 40. p. 464. 1890.

2) J. Stefan, Wied. Ann. 41. p. 411. 1898.



sowohl wie  $p$  nicht größer als das Doppelte der obigen Werte sein können und somit

$$\frac{T_1}{2\pi} < 2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

sein muß.

Das Maximalpotential des Zwischenstückes, das bei einfachen Sinusschwingungen dem Doppelten der gemessenen Spannung der Leidener Flasche gleich wäre, wird durch Dämpfung in die Zuleitung und durch Ladungsverlust in der Flüssigkeitsfunkenstrecke vermindert.

Zwar ist die Dämpfung im leitenden Teile der Verbindung zu vernachlässigen, da die Zeitkonstante des Leiters  $2p/w$ , wo für  $w$  der Widerstand gegen die schnellen Stromschwankungen nach Lord Rayleigh einzusetzen ist, größer als  $10^{-5}$  sec, also groß gegen  $T_1/4$  ist.

Nicht zu vernachlässigen ist vielleicht die Dämpfung durch die eingeschaltete Luftfunkenstrecke; eine sichere Berechnung derselben ist aber nicht möglich, und es läßt sich nur so viel sagen, daß sie mit zunehmender Funkenstrecke größer wird, und daß daher die ohne Berücksichtigung dieser Dämpfung berechneten Maximalspannungen des Zwischenleiters zu hoch sind, und zwar um so mehr, je größer die Luftfunkenstrecke, oder je höher das Leitvermögen der Flüssigkeit in der zweiten Funkenstrecke ist.

Der Ladungsverlust in der letzteren hängt ab von der Relaxationszeit der Flüssigkeit:

$$T_2 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{\delta}{K},$$

wo  $\delta$  ihre Dielektrizitätskonstante und  $K$  ihr Leitvermögen in  $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ist.

Infolge dieses Ladungsverlustes wird das Maximalpotential  $V_m$  früher als ohne diesen und nicht in dem gleichen Betrage, der nahezu das Doppelte des Potentials  $V$  der Leidener Flasche ist, erreicht, und ist um so niedriger, je kleiner  $T_2$ , je größer also das Leitvermögen  $K$  der Flüssigkeit ist.

Die Anwendung der bekannten Theorie ergibt

$$V_m = V e^{-\frac{T_1}{\pi T_2} \arctg \frac{2\pi T_2}{T_1}} \left\{ 1 - \cos 2 \arctg \frac{2\pi T_2}{T_1} \right\},$$

der Wert von  $V_m$  hängt also von dem Verhältnisse  $T_1/T_2$  ab. Dieses Verhältnis ist abhängig von der Dielektrizitätskonstanten, da  $T_1$  der Wurzel aus dieser,  $T_2$  ihr selbst proportional ist.

Nun ist es aber nach unserer Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen und Mischungen unwahrscheinlich, daß die Dielektrizitätskonstante so verdünnter Lösungen, wie die hier benutzten, sich erheblich von der des reinen Lösungsmittels unterscheidet, und so dürfen wir wohl ohne merklichen Fehler die Dielektrizitätskonstante für die Lösungen gleich der des Wassers setzen, zumal  $T_2/T_1$  sich nur proportional mit  $\sqrt{\epsilon}$  ändert, und unter dieser Voraussetzung sind die nachfolgenden Werte der Maximalspannungen  $V_m$  in der Flüssigkeitsfunkenstrecke berechnet.

Es seien hier zwei Versuchsreihen mitgeteilt, die mit Lösungen von HCl und NaCl angestellt wurden. Die Tabellen enthalten die Leitfähigkeit in  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , die entsprechenden Werte von  $T_2$ , der Relaxationszeit, und von  $2\pi T_2/T_1$  für die beiden obigen Grenzwerte von  $T_1$  die beobachteten Spannungen für die *Anfangsfunken* in Quadratwurzeln aus den Elektrometerausschlägen — die Einheit beträgt etwa 2600 Volt — und die mit den beiden Grenzwerten von  $2\pi T_2/T_1$  berechneten Maximalspannungswerte  $V_m$  in der Flüssigkeitsfunkenstrecke.

In der ersten Versuchsreihe mit HCl war die Funkenstrecke (0,5 mm) etwas größer als in der zweiten, woher der Unterschied in den Spannungswerten für destilliertes Wasser, abgesehen von dem etwas verschiedenen Leitvermögen, rührt. Im Verlauf der zweiten Versuchsreihe vergrößerte sich die Funkenstrecke infolge von Korrosion der Elektroden, die bei den Flüssigkeitsentladungen viel beträchtlicher als in Luft ist, so daß der Schlußwert der Entladungsspannung im Wasser nicht unerheblich größer war, als der Anfangswert; die Potentiale für die höheren Leitvermögen sind daher etwas größer, als sie ohne dies gewesen wären.

Die mit dem größeren Werte von  $T_1$  berechneten Werte ( $b$ ) von  $V_m$  zeigen eine regelmäßige und zwar verzögerte Abnahme mit wachsendem Leitvermögen; bei den anderen  $a$ -Werten von  $V_m$  tritt diese Abnahme erst von etwas höheren Werten des Leitvermögens auf nach einer anfänglichen Zunahme. Berücksichtigt man aber, daß die entsprechenden Werte von  $T_1$

Tabelle 1.

$10^6 K$	$10^{10} T_2$	$\frac{2 \pi T_2}{T_1}$		$\frac{V_m}{V}$		$V$	$V_m$	
		$a$	$b$	$a$	$b$		$a$	$b$
5	12000	120	60	1,94	1,90	5,2	10,1	9,9
21	2600	26	13	1,78	1,57	6,1	10,9	9,6
81	900	9	4,5	1,42	1,04	7,2	10,2	7,5
130	500	5	2,5	1,11	0,65	8,1	9,0	5,3
180	400	4	2	0,97	0,53	8,4	8,1	4,4
228	300	3	1,5	0,78	0,38	9,6	7,5	3,6
319	220	2,2	1,1	0,59	0,24	9,3	5,5	2,2
480	150	1,5	0,75	0,38	0,11	8,0	3,0	1,0
870	80	0,8	0,4	0,144	0,06	8,4	1,2	0,35
1570	44	0,44	0,22	0,050	0,013	9,1	0,46	0,12
3170	22	0,22	0,11	0,013	0,0026	10,6	0,13	0,028
7240	9,7	0,10	0,05	0,0026	0,0007	> 11	> 0,03	> 0,007

Tabelle 2.

$10^6 K$	$10^{10} T_2$	$\frac{2 \pi T_2}{T_1}$		$\frac{V_m}{V}$		$V$	$V_m$	
		$a$	$b$	$a$	$b$		$a$	$b$
11	6000	60	30	1,90	1,80	4,4	8,4	7,9
54	1300	13	6,5	1,57	1,26	4,9	7,7	6,2
112	600	6	3	1,21	0,78	6,5	7,9	5,1
810	90	0,9	0,45	0,175	0,052	6,5	1,1	0,33
2220	30	0,3	0,15	0,024	0,006	9,2	0,22	0,054

zweifellos zu klein sind, daß ferner, wie bemerkt, infolge der Dämpfung in der Luftfunkenstrecke die Abnahme der  $V_m$ -Werte schneller erfolgt, als in den obigen Tabellen, so wird man, trotzdem die vorstehenden Auseinandersetzungen manches Hypothetische enthalten, behaupten dürfen, daß eine Zunahme des Leitvermögens mit einer Abnahme der dielektrischen Festigkeit des Wassers gegen schnelle Spannungsänderungen verbunden ist, daß diese Abnahme aber bei geringerem Leitvermögen schnell, bei höherem stark verzögert erfolgt, und zwar etwa einer Exponentialkurve entsprechend.

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse in Tabelle 1 und 2 und ihre Vergleichung läßt nun weiter er-

kennen, daß diese Abnahme lediglich durch die Erhöhung des Leitvermögens bedingt ist, dagegen ein spezifischer Einfluß des gelösten Körpers nicht nachweisbar ist. Die gleichen  $T_1$ -Werten entsprechenden Kurven verlaufen nahezu parallel, für die Versuche der Tabelle 2 etwas tiefer, wegen der kleineren Funkenstrecke, und dieses Ergebnis wird durch weitere Versuche mit Lösungen von KCl, CaCl und  $\text{HNO}_3$  bestätigt.

Es ist damit für die dielektrische Festigkeit des Wassers schnellen Spannungsänderungen gegenüber ein ähnliches Verhalten bei zunehmender Leitfähigkeit nachgewiesen, wie es die Luft besitzt.

Vergleicht man die dielektrische Festigkeit des reinen, schlechtleitenden Wassers mit der der normalen Luft, so ergibt sich, da nach Paschen das Funkenpotential in normaler Luft bei 0,4 mm Funkenstrecke 2500 Volt, bei 0,5 mm 2900 Volt beträgt, daß die dielektrische Festigkeit des reinen Wassers etwa 9 mal so groß als die der normalen Luft ist.

Münster i. W., Physik. Inst. d. Univ., April 1905.

(Eingegangen 4. Mai 1905.)

**6. Der negative Büschel  
mit Stiel und Zweigen in freier Luft;  
von W. Holtz.**

Nennt man eine kleine lautlose elektrische Lichterscheinung an Spitzen Glimmlicht, so tritt das negative Glimmlicht viel seltener als das positive und immer nur bei geringer Spannung auf. Meistens erscheint statt seiner eine kleine kegelförmige Erscheinung von rötlicher Farbe mit zirpendem Geräusch, aus unzähligen feinen, dicht aneinander gedrängten Linien gebildet, die bei Kugeln unruhig von einer Stelle zur anderen hüpfen. Der negative Büschel ist also für gewöhnlich stiel- und zweiglos, da man die kleinen geraden, divergierenden Fäden keine Zweige zu nennen pflegt.

Daß ein negativer Büschel auch Stiel und Zweige haben könne, sah ich erst 1875, als ich ihn bei hoher Spannung aus einer größeren Kugel treten ließ.<sup>1)</sup> Dann fand ich, daß man ihn auch durch seidene Umhüllungen, durch dicke Belege von Seidenpapier und durch Ausfluß von Leuchtgas erzeugen könne.<sup>2)</sup>

Später wurden bei der Entladung von Induktorien und Leydener Flaschen an unterseitig belegten Glasplatten ähnliche negative Büschelformen entdeckt, von Antolik<sup>3)</sup> und Villari<sup>4)</sup> an Lichtenbergschen Figuren, von Brown<sup>5)</sup>, Trouvelot<sup>6)</sup> und Blümel<sup>7)</sup> an Photographien. Dies gehört eigentlich nicht

1) W. Holtz, Pogg. Ann. 156. p. 493. 1875.

2) W. Holtz, Wied. Ann. 11. p. 513. 1880; Carls Rep. 1881. p. 487; ebenda p. 343; Mitt. d. naturw. Ver. f. Neuvorp. u. Rügen 1881. p. 83.

3) K. Antolik, Wied. Ann. 15. p. 475. 1882.

4) E. Villari, Mem. di Bologna (4) 3. Mai u. Nov. 1882.

5) J. Brown, Phil. Mag. (5) 26. p. 502. 1888.

6) E. Trouvelot, Lum. électr. 30. p. 269. 1888.

7) A. Blümel, Programmb. der 7. städt. Realschule zu Berlin. Ostern 1898.

hierher, da ich hier nur die konstante Büschelerscheinung in freier Luft behandeln will. Aber es waren doch die genannten Arbeiten, welche mein Interesse an ihr wieder wach riefen und mich veranlaßten, darüber weitere Versuche anzustellen.

Bei diesen Versuchen fand ich, daß es noch andere als die früher von mir benutzten Darstellungsmethoden gäbe und fand auch in den Erscheinungen bisher noch unbeachtete Einzelheiten heraus, und dies bewog mich, gedachtem Büschel, den ich bisher immer nur gelegentlich beschrieben, eine besondere und umfassendere Mitteilung zu widmen. Ich schicke



voraus, daß ich eine Influenzmaschine mittlerer Größe benutzte, welche im Maximum Funken von 20 cm gab, und daß ich zur positiven Elektrode immer eine größere Hohlzscheibe hatte, wobei es wenig Unterschied machte, ob sie isoliert oder abgeleitet war. Auch bemerke ich noch, daß ich zwar drei Grundtypen unterscheide, wie sie in vorstehender Figur in natürlicher Größe gezeichnet sind, daß diese jedoch selbst bei derselben Darstellungsmethode mit Änderung der Spannung teilweise ineinander übergehen.

1. *Der schlanke, langgestielte Büschel.* Nimmt man nach und nach größere Kugeln, so wächst der kleine negative Büschel

mit abnehmender Tonhöhe allmählich zu der in der Figur unten gezeichneten Erscheinung heraus. Das Maximum der Länge erreicht man mit einer Kugel von 7—9 cm Durchmesser, wenn man sie der Hohlscheibe so weit annähert, daß eben noch kein Funke entsteht. Es ist ein nach vorne dicker werdender Stiel mit einer rötlichen Mittellinie, seiner ganzen Länge nach mit feinen leuchtenden Linien besetzt, welche sich dem Stiele anschmiegen und am vordersten Ende ein Bild formieren, das einem Haarpinsel gleicht. Eine ähnliche Erscheinung, aber mit grüner Mittellinie, erhält man, wenn man aus einer kleinen durchbohrten Kugelelektrode Leuchtgas fließen läßt. Das sehr einfache Verfahren hierbei habe ich früher angegeben, muß aber hinzufügen, daß die meisten Kautschukröhren heute leiten, so daß noch eine Ebonitröhre einzuschalten ist.

2. *Der kurzgestielte Büschel mit Seitenzweigen.* Dieser Büschel (siehe die Mitte der Figur) entsteht, wenn man größere Kugeln mit 6—10 facher Seide oder mehrfacher Watte umwickelt, am schönsten aber durch einen Haufen Seidenpapier, den man vor die Spitze oder besser noch vor die kleinste Kugelelektrode bringt. Schon ein einziges Blättchen an die Spitze gelegt, an der vorher Glimmlicht war, ändert dieses in einen kleinen Büschel um, da man sofort ein leises Zirpen hört. Weitere hinzugefügte Blätter vergrößern ihn, den Ton vertiefend, und bei 100—150 Blatt tritt mit fast brummendem Geräusche die in der Figur dargestellte Erscheinung auf. Am einfachsten ist es, wenn man 1—2 Buch Seidenpapier einmal zusammenlegt und, es in der Hand haltend, vor der Spitze herabhängen läßt, aber es ist unbequem, insofern man für die Annäherung der Elektroden diese Hand dann nicht zur Verfügung hat. Ich benutzte deshalb einen 17 cm großen Ebonitring mit Stiel und Fuß und brachte an diesem mittels kleiner Schraubchen oder zu Klammern gebogener Ebonitstreifen die vorher rund geschnittene Papiermasse an. Ich glaube aber, daß ein Holz- oder Pappring, isoliert unterstützt, sich ebenso gut gebrauchen läßt. An der Erscheinung ist charakteristisch, daß die Zweige, welche übrigens dem Hauptstamm und mit diesem dem erstgenannten Büschel gleichen und ihrerseits nur wenig wieder verzweigt sind, in auffallend gerader Richtung

gehen. Ich bemerke dies, weil die negativen Büschel der anfangs gedachten Entladungsfiguren gewöhnlich sehr krumme Zweige haben. Übrigens sieht der wirkliche Büschel wegen der beständigen Änderung seiner Teile nicht so steif aus, als das ihn darstellende Bild. Betrachtet man ihn genauer, so sieht man kleinere oder größere dunkle Stellen in den Zweigen, namentlich in denen, welche bis an die Hohlzscheibe gehen. Zuweilen schlägt aus dieser eine merkwürdig gekrümmte Lichterscheinung, halb Funke, halb Büschel, nach den Zweigen des negativen hin, ohne in letztere überzugehen. Es gibt noch ein anderes Mittel zur Gewinnung gedachten Büschels, wozu es einer über die Entladungsstange gesteckten Ebonitröhre bedarf, welche vor der Spitze eine 0,7 mm weite und 2—3 cm lange Öffnung hat. Ein solches Loch läßt sich mit einem Bohrer nicht gut bohren, aber man kann dickwandige Röhren mit so engen Löchern aus der Fabrik beziehen und dann mit einem größeren Bohrer soweit aufbohren, als sie die Stange umfassen sollen. Leider läßt der Effekt solcher Röhren nach, wahrscheinlich, weil sich durch Zersetzung des Kautschuks in ihnen Kohlenstoff ablagert und sie so leitend macht. Ich versuchte sie durch entsprechend weite in feine Spitzen ausgezogene Glasröhren zu ersetzen, aber stets mit negativem Erfolg.

3. *Der stiellose Büschel mit reicher Verzweigung.* Man erhält ihn am schönsten mit einem elektrisch durchbohrten Glasstück von 1 cm Dicke, aus dem man den Büschel treten läßt. Für die Durchbohrung nimmt man eine 12 cm lange Ebonitröhre mit feiner Öffnung, die man 10 cm lang erweitert, so daß sie über die Entladungsstange paßt und schiebt in den engen 2 cm langen Teil eine Nadel. Die Röhre mag im Durchmesser 3 cm dick sein. Die senkrecht gedrehte Endfläche und die eine Seite des etwas größeren Glasstückes werden dann abwechselnd über einer kleinen Spiritusflamme vorsichtig so lange erwärmt, bis leichtflüssiger Wachskitt auf ihnen schmilzt, worauf man sie fest zusammenpreßt. Für die Durchbohrung wendet man zunächst eine größere das Glas berührende Kugelelektrode an, die man für die Darstellung des Büschels wieder mit der Hohlzscheibe vertauscht. Der so erzeugte Büschel (vgl. die Figur oben) hat mehr Zweige als



der letztgenannte, die aber dünner sind und fast alle an der Glasfläche beginnen. Man könnte sagen, daß der Stiel in diesem Falle im Glase stecke, aber dies ändert nichts an der Sache, daß die meisten Zweige denselben Fußpunkt haben. Der Effekt bleibt hier konstant, so daß man dasselbe Stück wiederholt benutzen, auch von der Ebonitröhre abschlagen und für den Gebrauch wieder ankitten kann. Eine ähnliche Erscheinung, die aber nicht so schön ist, erhält man, wenn man eine weite Ebonitröhre über die Stange bringt und rings um letztere und vor die Spitze Watte preßt.

Nach Nahrwoldts<sup>1)</sup> Versuchen ließ sich erwarten, daß Staub ein wichtiger Faktor bei der Erzeugung und Gestaltung elektrischer Lichterscheinungen sei. Mehr Staub in der Luft mußte sie begünstigen und also auch den negativen Büschel länger und umfangreicher machen. Ich ließ deshalb, während die Maschine tätig war, *Lykodium* und anderen Staub zwischen die Elektroden fallen. Aber ich sah nicht die mindeste Veränderung und lege seitdem der Mitwirkung des Staubes überhaupt keine Bedeutung mehr bei. Gegen die Staubtheorie spricht auch die Ozonisierung der Luft, weil sie zeigt, daß die Luftmoleküle selbst von der Elektrizität ergriffen werden. Übrigens fand ich selbige besonders stark bei den großen negativen Büscheln, was wohl damit zusammenhängt, daß diese nur bei hoher Spannung entstehen.

Aber was mag der Grund sein, daß diese Büschel so schwer erzeugt werden, während die positiven von gleicher Größe viel leichter entstehen, und daß bei beiden Sorten auch die Struktur eine so ganz andere ist? Es wäre möglich, daß der Sauerstoff der Luft von der positiven Elektrode angezogen und an ihr verdichtet hier eine Art isolierender Hülle schafft, welche das Glimmlicht hemmt und so hier eher eine höhere Spannung erzeugt, während man an der negativen eine solche Hülle erst künstlich anbringen muß, um ein Gleiches zu bewirken. Hierfür spricht, daß auch an dieser ohne künstliche Hülle ein großer Büschel kommt, wenn man Leuchtgas ausfließen läßt. Aber vielleicht ist es richtiger, alle Unterschiede der heterogenen Lichterscheinungen als Bewegungsunterschiede

1) R. Nahrwoldt, *Wied. Ann.* 5. p. 460. 1878 u. 31. p. 448. 1887.

aufzufassen, sei es der kleinsten Elektrizitätsteilchen selbst, sei es der mit ihnen behafteten Massenteilchen. Hierfür spricht, daß die fraglichen Unterschiede um so auffälliger sind, je beweglicher das betreffende Medium ist, da sie in der Luft größer als in isolierenden Flüssigkeiten und in diesen wieder größer als in festen Isolatoren sind. Gewiß ist, daß wir die Unterschiede der beiden Elektrizitäten dort am ehesten erkennen werden, wo sie sich am deutlichsten zeigen; und das sind die Lichterscheinungen und namentlich die Büschel. Ein weiteres Studium dieser kann der Aufgabe, deren Lösung wir erstreben, also nur förderlich sein.

(Eingegangen 3. Mai 1905.)

**7. Der Mechanismus der elektrischen Zerstäubung; Schmelzen von Kohlenstoff; Zerlegung von Metallegierungen;  
von Ferdinand Braun.**

(Hierzu Taf. II, Figg. 1—2.)

1. Unter elektrischer Zerstäubung verstehe ich hier nur diejenige, welche eintritt, wenn durch einen dünnen auf oder zwischen zwei Glasplatten gelegten Draht die Entladung einer Leidener Flaschenbatterie geleitet wird. Es bilden sich dann unter Umständen die lange bekannten Zerstäubungen, welche bei passenden Bedingungen in gewissen Partien eine submikroskopische Gitterstruktur aufweisen.<sup>1)</sup>

Der Vorgang dabei ist wesentlich der folgende: Dem Metall wird in einer sehr kurzen Zeit (die sich ja etwa nach Hunderttausendteilen einer Sekunde bemißt) eine so große Wärmemenge zugeführt, daß es in Gaszustand übergeht. Der dabei entstehende hohe Dampfdruck bläst das Metallgas nach allen Seiten fort; unterwegs kühlt es sich ab und kondensiert sich zu kleinen Partikelchen, wobei natürlich metallfreie Zwischenräume entstehen; in der Nähe des Metalldrahtes schlagen sich die Teilchen so dicht neben- und übereinander nieder, daß dort eine Schicht entsteht, welche sich (abgesehen von größeren Rissen) für auffallendes Licht wie kohärent verhält. In etwas größerer Entfernung bilden sich zwischen den Partikelchen, welche in Linien angeordnet werden, die nahezu senkrecht zum Drahte liegen, metallfreie Spalten.

Die Entstehung der letzteren ist nicht vollkommen aufgeklärt. Es wäre denkbar, daß hier hydrodynamische Kräfte im Spiele sind. Mir scheint es jedoch eher, daß kleine Partikelchen, die sich am Rande der kohärenten Schicht abgesetzt haben, entweder die hinter ihnen gelegenen Stellen vor dem sich aus-

1) F. Braun, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Januar 1904; Ann. d. Phys. 16. p. 1. 1905.

breitenden Metaldampf schützen, oder daß die Partikelchen den Weg der zweiten Halbschwingung bestimmen und so zur Quelle einer zweiten Verdampfung werden. Ich vermute, daß die entstandenen Gitter aus relativ breiten Metallbändern mit schmalen Luftschlitzen bestehen, sich also verhalten wie ein aus Blechstreifen hergestelltes Hertzsches Gitter.

2. Ich will das Hypothetische trennen von den Tatsachen. Bewiesen ist, daß das Metall gasförmig wird. Wahrscheinlich wird dies schon durch folgende Umstände: 1. Wählt man die Entladungsstärke passend, so kann man das Metall eben zum Sintern bringen — nur in nächster Nähe der Metallkugeln finden sich dann dünne Metallbeschläge; die Glasplatten, selbst wenn sie dünn sind, bleiben intakt. Bringt man einen etwas stärker elektrisch erhitzten Metalldraht in das Magnetfeld, so fahren nach der einen Seite aus den Glasplatten glühende Metallteile heraus. 2. Geht man mit der Entladungsstärke höher hinauf, so treten die Zerstäubungen ein, man kommt aber nun auch bald an die Grenze, wo die Glasplatten, selbst wenn sie mehrere Millimeter dick sind, zerschlagen, oft fast in Pulver zertrümmert werden. 3. Bettet man, bei Bedingungen wie sub 1 den Draht zwischen den Glasplatten gleichzeitig in Canadabalsam, so bleiben die Glasplatten intakt; wählt man die Bedingungen wie sub 2, so halten selbst die dicksten Platten den Gasdruck nicht aus. 4. Je höher die Schmelztemperatur des Metalles ist, desto größer muß die Entladungsintensität gewählt werden, um Zerstäubung zu erhalten.

3. Der direkte Beweis der Vergasung wird durch eine photographische Aufnahme im verdunkelten Zimmer geliefert. Fig. 1, Taf. II gibt das Bild einer solchen, wenn ein Tantaldraht (Schmelzpunkt  $2200^{\circ}$ ) von 0,05 mm Durchmesser, den ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Feuerlein, i. F. Siemens & Halske, verdanke, zerstäubt wurde.

Die Glasplatten waren oben und unten mit einem übergeklebten gummierten Papierstreifen zusammengehalten. Man erkennt, wie Wolken leuchtenden Dampfes nach allen Seiten herausfahren. Falls die Glasplatten nicht zerschlagen wurden, war die Photographie die überraschend genaue Abbildung der Metallzerstäubung, die sich auf derselben vorfand.

Es könnten hier glühende *feste* oder *geschmolzene* Partikelchen die photographische Wirkung ausgeübt haben. Dieser Einwand fällt weg, wenn man denselben photographischen Versuch mit einem Zinkdraht vornimmt. Die Schmelztemperatur liegt dann so niedrig, daß eine photographische Wirkung des geschmolzenen Metalles ausgeschlossen ist. Das Bild ist aber das gleiche; Fig. 2, Taf. II.

4. Um alle Zweifel zu beseitigen, wurden von Zinkdrähten<sup>1)</sup>, welche ich in dieser Weise zerstäubte, mit Quarzprisma und Quarzlinsen ein Spektrum photographiert. Es war ein diskontinuierliches, in dem auch die hauptsächlichsten Linien des Zinkspektrums erkannt werden konnten. Die Dämpfe, die von einem über eine horizontale Glasplatte gespannten, nach oben freien Drahte aufstiegen, beleuchteten den Spalt. Aus der Länge der Linien folgt, daß die weniger brechbaren (blauen) Strahlen längere Zeit emittiert werden, als die stärker brechbaren (violetten und ultravioletten).

5. Dünne Kohlefäden (14 Stück), in derselben Weise zerstäubt, zeigten ein kontinuierliches Spektrum. Da ich überschlug, daß es mir bei Anwendung größerer Batterien, als ich seither verwendet hatte, und möglichst kleiner Selbstinduktion möglich sein sollte, Kohlenfäden auf 20000 bis 30000° C. zu erwärmen, so wäre die Frage, ob man auch Kohlenstoff in Gaszustand überführen könne, durch solche Versuche vielleicht zu beantworten. Doch sind dazu eine solche Menge von Einwänden zu erledigen, daß ich von der Entscheidung der Frage Abstand nahm. Es kommt als Schwierigkeit hinzu, daß bei zu großer Stromintensität die Entladung (auch bei Metalldrähten) den Weg durch die Luft vorzieht.

Es gelang aber leicht, unter dem Mikroskop das Vorhandensein *geschmolzener Kohlenstoffkügelchen* zu erkennen.<sup>2)</sup> Sie sind im Aussehen nicht von geschmolzenen Metallkügelchen zu unterscheiden, wie sie sich unter ähnlichen Bedingungen (nämlich bei entsprechend kleinerer elektrischer Energie, wenn der Schmelzpunkt niedriger liegt) bilden.

1) Es wurden hintereinander 12—15 Drähte von 2,5 cm Länge, 0,06 mm Durchmesser mit 20 Flaschen 10 mm Schlagweite zerstäubt.

2) Glühlampenfäden von 0,052 mm Dicke; 48 Flaschen, 10 mm Schlagweite.

Unentschieden bleibt durch die Versuche, ob es sich um rein thermisches Leuchten handelt oder ob die Lichtemission auch durch elektrische Vorgänge angeregt wurde.

6. Ich will hier noch eine Bemerkung nachtragen über die Frage, ob die *Metallzerstäubungen aus reinem Metall bestehen oder ob auch Oxyde beigemischt sind*. Nach dem mattschwarzen Aussehen, z. B. von Platinzerstäubungen, liegt die Vermutung von Verunreinigungen durch Oxyde vor. Zerstäubungen in Kohlensäure zeigten zwar dasselbe Aussehen; doch könnte ausreichende Verunreinigung mit Sauerstoff angenommen werden. Was gegen das Vorhandensein von Oxyden spricht, ist: 1. Erhitzen einer Platinzerstäubung auf etwa 200° C. änderte nichts Erkennbares an dem Präparat; 2. Metalle wie Tantal, Kupfer zeigen in Luft zerstäubt rein metallisches Aussehen; vor allem 3. Zerstäubungen von Zink, in Luft gemacht, haben auch mattschwarzen Beleg, während das Oxyd bekanntlich weiß ist. — Es wird offenbar bei der plötzlichen Vergasung die Luft so gewaltsam aus dem Raume hinausgestoßen, daß sich das Metall selber einen luftfreien Raum bildet, in dem es sich abscheidet und so schnell abkühlt, daß die wieder eintretende Luft es nicht mehr oxydiert.

7. *Zerlegung von Metallegierungen durch den Entladungsschlag*. Durch gewisse Beobachtungen kam ich auf die Idee, daß eine Trennung der die Legierung zusammensetzenden Metalle möglich sei. Fortgesetzte Versuche gaben anfangs tatsächlich Spuren der gesuchten Erscheinung, später dieselbe in sehr überraschender Weise. Ich will die Maße für einen Versuch anführen: Ein Messingdraht, 0,066 mm Durchmesser, etwa 4 cm lang, wird zwischen horizontalen Glasplatten, beide von etwa 4 cm Breite, zerstäubt; Batterie: 20 Flaschen von ca. 40000 cm Kapazität, geladen auf 8 mm; in den Schließungsbogen sind 26 Ohm Kupfervitriollösung eingeschaltet. Rechts und links wird gegen die horizontalen Glasplatten je eine vertikale gestellt. Zwischen den Glasplatten bleibt dann fast ausschließlich Zink, während das Kupfer sich in Form feiner, scharfer Streifen auf den vertikalen Auffangplatten vorfindet.

Wird die Entladung zu stark gewählt, so findet keine Trennung statt; macht man sie schwächer, so schlägt sich auf den horizontalen, zweckmäßig dann breiter gewählten

Platten innen das Zink, außen das Kupfer in Form feiner, wie mit dem Pinsel hingewischter schön hellroter Streifen nieder (am besten gegen dunkle Unterlage in etwas schräger Aufsicht zu erkennen).

Auch Platinsilberlegierungen lassen sich so zerlegen.<sup>1)</sup>

Meine Erklärung dieser Beobachtungen (die sich auf eine Anzahl Versuche, insbesondere das Verhalten von Messingdrähten, stützt, durch die man den Strom einer Akkumulatorenbatterie schließt) ist die folgende: Man muß, um die Trennung zu erzielen, die Temperatur so wählen, daß das Messing gut geschmolzen wird. Dann verdampft das Zink bereits und schleudert die geschmolzenen Messingpartikelchen nach beiden Seiten fort. Während ihres Fluges destilliert weiteres Zink heraus, so daß die äußersten Partikelchen wesentlich nur noch aus Kupfer bestehen.<sup>2)</sup>

Diese Deutung ist so nüchtern, daß sie wahrscheinlich, und so uninteressant, daß ihre Verifizierung nicht anziehend ist.

Straßburg i. E., Physik. Institut, 16. April 1905.

1) Zu § 31 meiner Abhandlung in *Ann. d. Phys.* **16**, p. 238. 1905 bemerke ich, daß die immer etwas mißliche Behandlung mit Salpetersäure nicht nötig ist, um Gitter zu erhalten, welche den Einfluß der Farbe zeigen.

2) Bequemer nimmt man daher weniger Flaschen und läßt die Ohmschen Widerstände weg.

(Eingegangen 18. April 1905.)

**8. Optische Doppelbrechung  
in isotropen, geschichteten Medien;  
von Ferdinand Braun.**

1. Daß es möglich ist, aus zwei isotropen Medien durch geeignete Verteilung ineinander einen Körper herzustellen, der sich gegen elektrische Wellen wie ein homogener, doppeltbrechender Körper verhält, hatte ich früher gezeigt.<sup>1)</sup> Das optische Analogon ist der folgende Versuch.

Unter dem Namen Tabaschir sind kleine knollenförmige Bröckchen bekannt, welche herrühren von Kieselsäure, die sich in gewissen Gramineen (z. B. *Bambusa arundinae*, *Melocaema bambusoides* etc.) ausgeschieden haben. Die wie Milchglas aussehende Substanz wird, in Flüssigkeiten z. B. gelegt in Toluol, durchsichtig. Ich vermutete, daß hier eine orientierte, geschichtete, hinreichend feine Struktur vorhanden sei. In Stückchen, welche mir mein Freund Schär aus der Drogensammlung des hiesigen pharmazeutischen Institutes zur Verfügung stellte, gelang es mir tatsächlich das Gesuchte zu finden.<sup>2)</sup>

Als ich etwas von dem Material in einer Achatschale in kleine Bröckchen zerrieben hatte, zeigte sich bei mikroskopischer (etwa 80 facher) Vergrößerung folgendes: Der weit aus größte Teil der Stücke ist indifferent; in anderen finden sich kleine Partien, die wir als wirkliche Kristalle ansprechen; endlich finden sich einige der gesuchten Körnchen.

Diese letzteren zeigen zwischen gekreuzten Nicols, mit Gips I. Ordnung geprüft, alle charakteristischen Erscheinungen der Doppelbrechung in sehr schöner Weise (lebhaft, mit Drehen des Präparates wechselnde Farben). Solche Partien finden sich bisweilen auch in größeren Bröckchen eingelagert.

1) F. Braun, *Physik. Zeitschr.* 5. p. 199. 1904.

2) In dem sonst dem Tabaschir ähnlichen Hydrophan habe ich, wie mir auch von vornherein wahrscheinlich war, vergebens nach einem ähnlichen Verhalten bezüglich Doppelbrechung gesucht.



Läßt man nun etwas Zedernholzöl hinzufließen, so zieht sich eine solche doppeltbrechende Partie in dem Maße, wie das Öl in das Material eindringt, immer mehr und mehr zusammen und ist (nach etwa zehn Minuten) ganz verschwunden; das Öl durchsetzt dann die ganze Masse.

Es ist schwer, nachher ein solches Bröckchen wieder aus der großen Anzahl ähnlich aussehender herauszufinden, und da sie selber sehr rar sind, so ist es zweckmäßiger, Toluol statt des Zedernholzöles zu nehmen. Mit diesem läßt sich das Spiel beliebig oft wiederholen.

Der Geschicklichkeit der Herren Steeg und Reuter verdanke ich kleine Dünnschliffe aus dem spröden Material. In einigen derselben fand ich die Erscheinung. Die Figur gibt



die ungefähre Abbildung eines in Wirklichkeit etwa 3 mm langen Präparates. Es verhält sich, in besagter Art untersucht, folgendermaßen:

Die ganze Masse scheint aus schlecht geordnetem doppeltbrechenden Material zu bestehen; die Färbungen, welche die Grundmasse zeigt, sind aber schwer einwandfrei zu diskutieren. Dagegen durchziehen eine Anzahl (sechs im obigen Präparat) sich teilweise verästelter Streifen die Masse. Diese haben ausgesprochene Doppelbrechung; in einem Quadranten erscheinen sie schön schwefelgelb, nach Drehen um  $90^\circ$  sind sie blaviolett. Die Färbungen sind deutlicher im Tageslicht, als im Lampenlicht. Läßt man nun etwas Toluol auf das Präparat fließen, welches sehr schnell die ganze Masse durchdringt, so ist jede Spur von Doppelbrechung verschwunden.<sup>1)</sup> Wenn das Toluol verdampft, wird die Masse zunächst ganz undurchsichtig (kleine

1) Den Brechungsexponenten der festen Substanz des Tabaschirs wird man gleich dem des Hydrophans, also etwa 1,46, nehmen dürfen (J. Stscheglayew, Wied. Ann. 64. p. 330. 1898); Toluol hat 1,49.

Tröpfchen im Präparate<sup>2)</sup>, allmählich hellt sie sich auf und die Doppelbrechung ist wieder in genau der alten Weise vorhanden. Durchtränken mit Methylenjodid ( $n = 1,74$ ) schien die Doppelbrechung nicht ganz aufzuheben, doch habe ich diesen Versuch, weil ich für das Präparat fürchtete, nur einmal gemacht; der Versuch mit Toluol ist aber wiederholt mit demselben Erfolg angestellt worden.

In einem anderen Dünnschliff fand sich eine breitere Stelle, welche qualitativ das gleiche Verhalten zeigte. Sie blieb beim Verdampfen des Toluols am längsten durchsichtig (und isotrop), in Übereinstimmung damit, daß ihr feinere Struktur als der umgebenden Masse beizulegen ist.

2. Hr. Prof. Jost machte mich freundlichst auf die Abhandlung von Ferd. Cohn<sup>1)</sup> über den Tabaschir aufmerksam. Ich entnehme dieser gründlichen Darstellung, daß das Material sich bildet in den Höhlungen der Internodien und aus dichteren und weniger dichten Schichten besteht. Die ersteren sind voraussichtlich die hier in Betracht gezogenen. Cohn findet die ganze Masse optisch isotrop; da er aber, wie es scheint, diese Beobachtungen nur im durchtränkten Material gemacht hat, so können ihm die noch dazu nicht sehr häufigen Schichten mit scheinbarer Doppelbrechung entgangen sein. Über die Größe der Partikelchen und der Zwischenräume äußert<sup>2)</sup> er sich, daß diese letzteren, obwohl dreimal größer als die Moleküle der Kieselsäure, auch für die stärksten Vergrößerungen unsichtbar sind. Für den ähnlich beschaffenen, aber dichteren Hydrophan hatte ich<sup>3)</sup> überschlagen einen mittleren Durchmesser der Öffnungen von ca.  $\frac{1}{80}$  Wellenlänge. Diese Größenangaben stimmen gut mit der vorausgesetzten Konstitution des Tabaschirs überein.

Straßburg i. E., Physik. Inst., 16. April 1905.

1) F. Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen. IV. Bd. p. 365. Breslau, Kerns Verlag. 1887.

2) z. B. l. c. p. 393.

3) F. Braun, Wied. Ann. 44. p. 489. 1891.

(Eingegangen 18. April 1905.)

9. *Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung; von B. Walter.*

(Hierzu Taf. II, Fig. 1.)

Bei dem Versuche, die Intensität der durch verschieden dicke Metallfolien hindurchgegangenen Strahlung des Radiotellurs (Poloniums) auf photographischem Wege mit der direkten Strahlung dieser Substanz zu vergleichen, stieß ich auf so ausgesprochene Widersprüche, daß sich mir die Vermutung aufdrängte, daß man es in diesem Falle außer der bekannten Becquerelstrahlung des genannten Stoffes auch noch mit einer *zweiten* und zwar wahrscheinlich lichtartigen Strahlung zu tun habe. Zur Begründung dieser Vermutung wurde in einem vollständig verdunkelten Raume auf eine nackte photographische Platte eine 0,7 mm dicke Bleiplatte gelegt, in welcher drei annähernd quadratische Löcher I, II und III (s. Fig. 1, Taf. II) geschnitten waren, von denen das erstere mit einer 0,0091 mm dicken Aluminiumfolie, das zweite mit einer 0,15 mm dicken Glasplatte (mikroskopisches Deckglas) und das dritte mit einem 0,0023 mm dicken Platinblättchen bedeckt war. Unmittelbar über diesen drei Schichten war als schattengegebender Körper ein 1 mm dicker Stahldraht befestigt. In 2,5 cm Abstand über der photographischen Platte endlich befand sich die Radiotellurschicht, die aus der chemischen Fabrik von Dr. Rich. Sthamer, hierselbst, stammte und auf der einen Grundfläche einer scheibenförmigen Kupferplatte von 4 cm Durchmesser und 5 mm Dicke nach dem Marckwaldschen Verfahren niedergeschlagen war. Dieselbe wurde hier — wie auch bei allen späteren Versuchen — der photographischen Platte annähernd parallel gerichtet.

Das Resultat der 20 stündigen Exposition zeigt nun — in Gestalt eines positiven Papierabdruckes — die Fig. 1, Taf. II, aus der man zunächst ersieht, daß durch das 0,0091 mm dicke

Aluminium noch so gut wie *keine*, durch das etwa 16 mal so dicke Glas dagegen eine ganz außerordentlich starke Wirkung hindurchgegangen ist. Wird nun offenbar schon hierdurch die oben ausgesprochene Vermutung, daß es sich unter den hier in Frage kommenden Verhältnissen außer der bekannten  $\alpha$ -Strahlung des Radiotellurs noch um eine zweite lichtartige Strahlung handelt, sehr wahrscheinlich gemacht, so erhält dieselbe durch den Vergleich der beiden Bilder II und III in der Fig. 1, Taf. II noch eine weitere Stütze und zugleich auch eine wichtige Aufklärung. Man sieht nämlich daraus, daß der Schatten des über die drei Löcher gelegten Drahtes bei II viel *unschärfer* ist als bei III; und da nun das letztere Bild, wenn die obige Vermutung richtig ist, nur von den  $\alpha$ -Strahlen des Radiotellurs selbst, das erstere aber nur von der in Frage stehenden lichtartigen Strahlung herrühren kann, so würde demnach hieraus weiter folgen, daß die *Quelle* dieser letzteren Strahlung entweder der photographischen Platte viel näher gelegen hat als die der ersten oder aber viel ausgedehnter gewesen ist als sie, oder endlich — was am wahrscheinlichsten ist — daß beides zugleich stattgefunden hat. Alle diese Bedingungen treffen nun für die die strahlende Radiotellurschicht umgebende *atmosphärische Luft* zu; und so ergibt sich denn als die einfachste Erklärung der beschriebenen Erscheinungen offenbar die, daß die  $\alpha$ -Strahlen des Radiotellurs, ebenso wie sie die Sidotblende und andere Stoffe zum Leuchten bringen, auch in der umgebenden atmosphärischen Luft eine fluoreszenzartige Strahlung hervorrufen.

Ehe ich die weiteren Beweise für diese Annahme anführe, ist es zunächst notwendig, den lichtartigen Charakter und die Wellenlänge der hier in Rede stehenden Strahlung genauer festzustellen. In ersterer Hinsicht genügt es zu erwähnen, daß die Durchlässigkeit irgend eines Stoffs für diese Strahlung nicht wie bei den Röntgen- und Becquerelstrahlen von der *Dicke* desselben, sondern lediglich von der Lage seines optischen Absorptionsspektrums abhängt, so daß also das letztere Ziel, die Bestimmung der Wellenlänge der fraglichen Strahlung, durch die Vergleichung der Durchlässigkeit verschiedener, passend ausgewählter Stoffe leicht erreicht werden konnte. Es wurden demnach unmittelbar auf die empfindliche Schicht

einer in derselben Weise wie oben exponierten photographischen Platte u. a. die folgenden Stoffe gelegt, deren Absorptionsgrenze nach dem Rot zu durch vorherige Untersuchung mit Quarzspektroskop festgestellt worden war und hier in Klammern beigeschrieben ist: 1. eine ziemlich konzentrierte ammoniakalische Umbelliferonlösung in Glasgefäß (390)<sup>1)</sup>, 2. ein Stück blaues Glas (350), 3. ein Stück vollkommen farbloses Solinglas (310), 4. ein mikroskopisches Deckglas (290), 5. Quarzplatten verschiedener Dicke (kleiner als 200). Es ergab sich nun bei diesen Versuchen stets, daß durch die Schicht 1 selbst nach mehrtägiger Exposition nicht die Spur einer Wirkung hindurchging, während alle andern aufgeführten Stoffe eine von 2—5 hin wachsende Zunahme der Durchlässigkeit zeigten. Diejenige von 2 war allerdings nur sehr gering und auch nur durch eine mehr als 40 stündige Exposition festzustellen, diejenige von 3—5 dagegen konnte schon heraus entwickelt werden, wenn die photographische Platte bei 5 cm Abstand zwischen ihr und der Radiotellurschicht nur 3 Stunden lang exponiert worden war. Was endlich die Unterschiede zwischen den Substanzen 3—5 selbst anbetrifft, so waren 4 und 5 noch wieder ziemlich

1) Da diese Lösung wegen ihrer Eigenschaft, gerade das ganze Ultraviolett zu absorbieren, das ganze sichtbare Spektrum aber durchzulassen, ein größeres Interesse verdienen dürfte, so mag noch erwähnt werden, daß dieselbe durch Auflösen einer Messerspitze voll Umbelliferon in schwach ammoniakalischem Wasser erhalten wird, daß dieselbe stark blau fluoresziert und einen starken Absorptionsstreifen im Ultraviolett von  $\lambda = 390$  bis  $\lambda = 320$  hat, das Ultraviolett mit kleinerer Wellenlänge aber wieder recht gut durchläßt. Um damit das ganze Ultraviolett zu absorbieren, braucht man die Lösung nur in ein Absorptionsgefäß mit Wänden aus Glas zu füllen, da die gewöhnlichen Gläser das von der Lösung durchgelassene Ultraviolett vollkommen auslöschen. Eine solche Lösung ist, frisch bereitet, selbst in Schichten von mehreren Zentimetern Dicke vollständig farblos, hält sich aber allerdings nur einige Tage lang unverändert. Man kann dieselbe aber, da die Substanz selbst durchaus haltbar ist, jederzeit leicht wieder erneuern. Die Haltbarkeit der Lösung wächst ferner, wenn man sie von Luft und Licht abschließt. Schließlich sei noch erwähnt, daß eine Lösung von Umbelliferon in Alkohol allerdings bedeutend haltbarer ist, daß aber der in Frage kommende Absorptionsstreifen sich in diesem Lösungsmittel — entgegen der Kundtschen Regel — nach dem Ultraviolett zu verschiebt, da seine, dem Rot zugekehrte Grenze bei  $\lambda = 350$  liegt und also von der Grenze zwischen sichtbarem und ultraviolettem Lichte weit entfernt ist.

viel durchlässiger als 3, während sich dagegen 4 und 5 *untereinander* in dem fraglichen Punkte nur wenig unterschieden.

Aus allen diesen Angaben ist nun zu entnehmen, daß die in Rede stehende Strahlung ausschließlich *ultravioletter Natur* ist, und daß sie ferner im Spektrum einen ziemlich breiten Raum einnehmen, d. h. also wahrscheinlich ein *bandenartiges Emissionsspektrum* haben muß, dessen, dem Rot zugekehrter Anfang etwa bei  $\lambda = 350$  liegt, seine stärkste Stelle etwa bei  $\lambda = 300$  hat und nach der ultravioletten Seite hin nicht viel über  $\lambda = 290$  hinausreichen kann. Denn, wenn noch jenseits dieser Grenze eine erhebliche Emission stattfinden würde, so müßte offenbar die durch 5 hindurchgehende Wirkung beträchtlich stärker sein als die von 4 hindurchgelassene, was nicht der Fall ist.

Kommen wir sodann zu dem näheren Beweise für die oben ausgesprochene Vermutung, daß die hier in Rede stehende lichtartige Strahlung nicht von der Radiotellurschicht selbst, sondern von der sie umgebenden *atmosphärischen Luft* ausgeht, so wurde derselbe zunächst dadurch geführt, daß die beschriebenen photographischen Versuche in einem passend konstruierten Vakuumapparat ausgeführt wurden. Es zeigte sich dann, daß, trotzdem die Wirkung der *Becquerelstrahlung* des Radiotellurs in diesem Falle — gegenüber der in gewöhnlicher Luft — ganz außerordentlich vermehrt war, dennoch von der hier in Frage kommenden *lichtartigen Strahlung* so gut wie nichts mehr übrig blieb; denn es wurde z. B. bei einer 4 tägigen Exposition aus 2,5 cm Abstand durch ein 1,9 mm dickes *Quarzstück* keine Wirkung mehr auf die photographische Platte erhalten. Das Vakuum lag um 0,002 mm Hg herum.

Aber auch ohne Vakuumapparat läßt sich die Notwendigkeit des Vorhandenseins der atmosphärischen Luft zum Zustandekommen der fraglichen Strahlung einfach dadurch erweisen, daß man die Radiotellurplatte z. B. in ein mit *Wasser* gefülltes Gefäß legt, dessen Boden aus Quarz besteht. Man erhält dann, selbst wenn dabei die Radiotellurschicht unmittelbar auf dem Quarz aufliegt, auch nach mehrtägiger Exposition keine Spur einer Wirkung, während andererseits durch ein mit zwei Quarzwänden versehenes und mit demselben Wasser von 2 cm Schichtdicke gefülltes Absorptionsgefäß von der in einigen Zentimetern

Abstand darüber angebracht, d. h. also in *Luft* befindlichen Radiotellurplatte sogar eine wesentlich kräftigere Wirkung erzielt wird als auf die unbedeckten Teile der betreffenden photographischen Platte. Diese Vermehrung der Wirkung erklärt sich in ungezwungener Weise dadurch, daß unter den genannten Umständen auch ein großer Teil der von den in Frage kommenden Luftteilchen *nach der Seite hin* ausgesandten Strahlen *durch Brechung an der obersten Fläche des Absorptionsgefäßes* durch dasselbe hindurch zu den darunter befindlichen Teilen der photographischen Platte gelangt; denn das Wasser ist natürlich ebenso wie der Quarz für die hier in Frage kommende ultraviolette Strahlung ( $\lambda = 350-290$ ) noch so gut wie vollkommen durchlässig.

Die Annahme, daß die die Radiotellurplatte umgebende atmosphärische Luft die Quelle der in Rede stehenden Strahlung

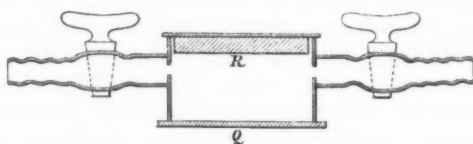


Fig. 2.

ist, wurde schließlich auch noch dadurch bestätigt, daß man diese Platte in *andere Gase* brachte, Versuche, die vor allem auch noch deswegen von Interesse sind, weil dabei zugleich der in diesem Falle wirksame *Bestandteil der Atmosphäre* ermittelt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Radiotellurplatte *R* auf den oberen Boden des in Fig. 2 in halber natürlicher Größe dargestellten zylindrischen Messinggefäßes aufgekittet und dann die andere offene Seite desselben durch eine aufgekittete Quarzplatte *Q* verschlossen. Das zu benutzende Gas wurde dann in der Regel zunächst von seinem Aufbewahrungsorte, d. h. einer großen, mehrere Liter fassenden Glasflasche aus durch ein zweites damit hydrostatisch verbundenes Druckgefäß in kräftigem Strome durch das Gefäß der Fig. 2 hindurchgetrieben, um die darin enthaltene Luft zu verjagen, und dann der abgewandte Hahn dieses Gefäßes geschlossen. Der zweite Hahn desselben dagegen blieb während

der ganzen Exposition geöffnet und somit auch der Gasraum desselben in dauernder Verbindung mit dem der Vorratsflasche, der ferner — der atmosphärischen Luft gegenüber — dauernd unter einem kleinen Überdrucke gehalten wurde, um durch etwaige Undichtigkeiten des Gefäßes der Fig. 2 und des Verbindungsschlauches nicht die äußere Luft herein- sondern vielmehr nur das zu untersuchende Gas hinauszutreiben.

Von den bei diesen Versuchen benutzten Gasen hatten nun selbstverständlich die beiden Hauptbestandteile der atmosphärischen Luft, der Stickstoff und der Sauerstoff, das größte Interesse; und so sei denn gleich erwähnt, daß die Intensität der aus dem Gefäße der Fig. 2 hervorkommenden ultravioletten Strahlung bei Füllung desselben mit *Sauerstoff* etwa  $\frac{1}{6}$  von derjenigen bei Anwendung von gewöhnlicher Luft war, während umgekehrt bei *Stickstoff* die Wirkung etwa 4—5 mal stärker war als bei gewöhnlicher Luft. Die Intensitätsmessungen wurden in der Weise vorgenommen, daß bei konstantem Abstand zwischen *R* und der photographischen Platte jedesmal diejenige Expositionszeit ermittelt wurde, welche eben genügte, um auf einer bestimmten Sorte photographischer Platten in bestimmter Zeit und bestimmtem Entwickler einen gerade sichtbaren Eindruck hervorzurufen.

Des näheren sei noch erwähnt, daß sowohl Sauerstoff aus einer Elkanischen Bombe als auch solcher, der von mir auf elektrolytischem Wege hergestellt worden war, sich nahezu gleich verhielten, und daß ferner auch Stickstoff, der aus einer Ammoniumnitritlösung stammte, genau so wirkte wie derjenige, welcher aus der atmosphärischen Luft durch Absorption des Sauerstoffs derselben mit Pyrogallollösung gewonnen war.<sup>1)</sup> Von sonstigen Gasen wurden bei diesen Versuchen noch Kohlensäure, elektrolytischer Wasserstoff, Leuchtgas der Hamburger Gasleitung (mit Wassergas vermischt) und Stickstoffoxydul ( $N_2O$ ) untersucht (letzteres von Hrn. Hassler hergestellt); und es ergab sich nun bei allen eine Wirkung, deren Intensität der Größenordnung nach mit der des Sauer-

1) Von dem Stickstoff der erstgenannten Art wurden zwei Proben untersucht, deren eine von Hrn. Rischbieth und deren andere von Hrn. Hassler in dankenswerter Weise für mich hergestellt war.



stoffs übereinstimmte, wenn auch andererseits gewisse Unterschiede nicht zu verkennen waren. Setzt man nämlich die Wirkung bei reinem Stickstoff = 100, so kann man für diejenige der sämtlichen untersuchten Gase die folgende Tabelle aufstellen, deren Zahlen allerdings nur als ungefähre Annäherungen zu betrachten sind:

Stickstoff . . . . .	100
Atmosphärische Luft . . . . .	23
Kohlensäure . . . . .	8
Stickstoffoxydul . . . . .	5
Leuchtgas . . . . .	5
Sauerstoff . . . . .	4
Wasserstoff . . . . .	2—3

Nimmt man noch hinzu, daß der *Charakter* der ausgesandten Strahlung bei allen Gasen derselbe blieb — wie unmittelbar durch die Art der Absorption der oben genannten, auf die betreffende photographische Platte gelegten Substanzen bewiesen wurde — so geht man nach dem Obigen wohl nicht fehl, wenn man als die eigentliche Quelle der hier in Rede stehenden Strahlung in allen Fällen den *Stickstoff* ansieht, der eben selbst bei Anwendung eines vollkommen reinen Gases durch die beschriebenen Maßregeln wohl niemals ganz aus dem Gefaße der Fig. 2 herausgetrieben sein dürfte, da er ja an den Wänden desselben haftet und sich von ihnen nur ganz allmählich im Laufe der Zeit ablöst. Daß aber andererseits doch der Stickstoff in diesem Falle auch nicht bloß als eine Verunreinigung des betreffenden Gases anzusehen ist, sondern daß dabei auch die Natur des letzteren eine nicht unbedeutende Rolle spielt, scheint mir vor allem daraus zu folgen, daß der reine Stickstoff so außerordentlich viel stärker wirkt als die gewöhnliche atmosphärische Luft, trotzdem doch die letztere zu annähernd  $\frac{4}{5}$  aus Stickstoff besteht.

Speziell dieser Punkt wird demnächst noch weiter verfolgt werden. Hier möchte ich nur noch erwähnen, daß es bei Benutzung von Luft keinen Einfluß machte, ob dieselbe getrocknet wurde oder nicht, und daß es auch gleichgültig war, ob dieselbe in langsamem Strome durch das Gefäß der Fig. 2 geblasen wurde oder in demselben abgesperrt war.

Dagegen stieg die Wirkung der Radiotellurplatte ungefähr auf das Doppelte, wenn dieselbe aus dem Gefäße der Fig. 2 herausgenommen und der photographischen Platte *in der freien Atmosphäre* in gleicher Entfernung gegenübergestellt wurde, eine Erscheinung, die jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß im letzteren Falle das hier in Frage kommende, von der Becquerelstrahlung des Radiotellurs erregte Luftvolumen ein entsprechend größeres wird.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, im April 1905.

(Eingegangen 21. April 1905.)

10. *Über das Leuchten bei Ionisation von Gasen.  
Zur Deutung der Versuche des Hrn. B. Walter;  
von Robert Pohl.*

(Hierzu Taf. III, Figg. 1—2.)

Hr. Walter veranlaßte mich, die nach seinen Beobachtungen<sup>1)</sup> in verschiedenen Gasen, vor allem Stickstoff, durch Radiotellur erzeugten Strahlen ultravioletten Lichtes weiter zu verfolgen.

Die Ergebnisse meiner Versuche, sowie einige sich aus ihnen ergebende Folgerungen teile ich in folgendem mit.

1. Zunächst wiederholte ich den von Hrn. Walter angegebenen Versuch. In ein mit Stickstoff gefülltes und mit einer 5 mm starken Quarzplatte verschlossenes Glasgefäß wurde eine mir gütigst von Hrn. Markwaldt überlassene Radiotellurplatte gelegt und in 10 cm Abstand eine photographische Platte angebracht. Auf derselben befand sich eine Pappscheibe, die in 16 Fenstern verschiedene Filter enthielt. Dieselben sind auf den mitgeteilten Photographien, Taf. III, mit Nummern bezeichnet und haben folgende Beschaffenheit und Durchlässigkeit:

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| 1. Steinsalz                           |                            |
| 2. Glas                                |                            |
| 3. Glimmer                             |                            |
| 4. Gips                                |                            |
| 5. 560—630 $\mu\mu$ : 660—700 $\mu\mu$ | } Gefärbte Gelatineplatten |
| 6. 550—580 $\mu\mu$ ; 690—710 $\mu\mu$ |                            |
| 7. 415—525 $\mu\mu$                    |                            |
| 8. 415—470 $\mu\mu$                    |                            |
| 9. 500—550 $\mu\mu$                    |                            |
| 10. 520—700 $\mu\mu$                   |                            |
| 11. 575—690 $\mu\mu$                   |                            |
| 12.—16. Luft                           |                            |

Nach einer Belichtung von 24 Stunden wurde ein deutliches, in Fig. 1, Taf. III als Positiv wiedergegebenes Bild erhalten, das fast nur auf Licht im ultravioletten Teile des Spektrums hinweist. Eine etwa 3 mal so lange belichtete Platte, Fig. 2, Taf. III, hingegen läßt auch Licht im sichtbaren Teil hervortreten.

2. Da ich von Anfang an geneigt war, das erzeugte Licht der Ionisation des Gases zuzuschreiben, belichtete ich in

1) B. Walter, Ann. d. Phys. 17. p. 367. 1905.

gleichem Abstand zwei Platten in der Nähe eines mit Stickstoff gefüllten Ozongenerators nach Siemens mit durchsichtigen Elektroden (konzentrierte Kochsalzlösung). Der größeren Intensität des Lichtes entsprechend verkürzte Belichtungsdauer (Bruchteil einer Sekunde im ersten, 1 Sek. im zweiten Falle) ergab zwei Bilder, die sich so genau mit Fig. 1 und 2 decken, daß eine Wiedergabe überflüssig erscheint.

3. Genau das gleiche gilt von zwei Bildern, die in der Nähe eines Geisslerrohres erhalten wurden. Demnach gibt Fig. 1 und 2 ein Emissionsspektrum des Stickstoffs.

4. Schließlich wurde Stickstoff durch Röntgenstrahlen ionisiert. Die verwandte Anordnung zeigt Fig. 3. Im Zinkkasten *A* befinden sich Platte und Filter *B*. Auf ihm steht,

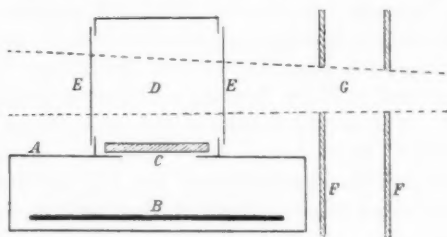


Fig. 3.

Quarzfenster *C* von 5 mm Dicke getrennt, der das Gas enthaltende Messinghohlzylinder, der durch die aus paraffiniertem schwarzen Papier gebildeten Fenster *E* ein schmales, durch die Blenden *F* ausgeschnittenes Bündel von Röntgenstrahlen ein- und austreten läßt. Die sehr weichen Strahlen entstammten einem Rohr mit Glimmerregulierung, das bei Verwendung eines Wehneltunterbrechers während der  $1\frac{1}{2}$  stündigen Belichtungsdauer recht konstant blieb. Leider konnte während dieser Zeit nur die der Fig. 1 entsprechende Aufnahme erhalten werden, da das verwandte Strahlenbündel nur  $1\frac{1}{2}$  cm Querschnitt hatte, um jegliche Sekundärstrahlung durch Berührung der Metallwände zu vermeiden.

5. Aus den bisher mitgeteilten Versuchen scheint hervorzugehen, daß Stickstoff bei Erzeugung der Ionisation Licht aussendet, sowohl im sichtbaren wie im unsichtbaren Teil des

Spektrums. Diese Ansicht wird erhärtet durch die Beobachtung des Hrn. Lenard<sup>1)</sup>, nach der Stickstoff bei allen Drucken durch Kathodenstrahlen ionisiert und zum Leuchten erregt wird. Diese Beobachtung ist aber ebensowenig auf Stickstoff beschränkt wie das Leuchten der Gase in den unter 1. bis 3. besprochenen Fällen; zweifellos ein hinreichender Grund für die Verallgemeinerung des Satzes, daß jedes Gas bei Erzeugung der Ionisation Licht aussendet.

6. Die von Hrn. Walther beobachteten Erscheinungen sind dann als Sonderfälle dieses allgemeinen Satzes aufzufassen.

7. Die theoretische Möglichkeit des Auftretens von Licht bei der Ionisation von Gasen erwähnen übrigens schon die Herren Stark<sup>2)</sup> und J. J. Thomson.<sup>3)</sup> Hr. Stark erwartet die Aussendung von Lichtwellen für den Fall, daß ein Ionisationsstoß ein Elektronen nur zu pendelnden Bewegungen um seiner Gleichgewichtslage zu zwingen vermag und führt auch die Beobachtung an, daß Sekundärstrahlen „zum Teil das Verhalten von ultravioletttem Licht“ zeigen können. Für dieses Verhalten sprechen entschieden die oben mitgeteilten Versuche.

Hr. Thomson hingegen folgert das Auftreten von Licht in sekundärer Röntgenstrahlung aus einer anderen Vorstellung. Die vom Primärimpuls in den einzelnen im gegenseitigen Abstand  $\lambda$  befindlichen Ionen hervorgebrachten gleichartigen Impulse setzen sich zu einer Schwingung von der Wellenlänge  $\lambda$  zusammen. Doch erscheint diese Vorstellung wohl nicht als haltbar, da die bei dem beobachteten Lichte wahrgenommene Wellenlänge  $\lambda$  ohne weiteres die Zahl der Ionen, der Sättigungsstrom hingegen ihre Gesamtladung, beide zusammen also die Ladung eines Ion berechnen lassen, der so gefundene Wert aber nur einige Prozent von dem bekannten Wert ausmacht.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ., Mai 1905.

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 225. 1894.

2) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen 1902. p. 483 u. 487.

3) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through gases. 1903. p. 270.

(Eingegangen 2. Juni 1905.)

**11. Werte der erdmagnetischen Elemente  
zu Potsdam für das Jahr 1904;  
von Adolf Schmidt.**

(Mitgeteilt namens der magnetischen Abteilung des Preußischen  
Meteorologischen Instituts.)

Die Mittelwerte der magnetischen Elemente am Observatorium zu Potsdam ( $\varphi = 52^{\circ} 22' 56,4''$ ;  $\lambda = 13^{\circ} 3' 51,0'' = 0^h 52^m 15,4^s$  E. v. Grw.,  $h = 86$  m über N. N.) sind für das Jahr 1904 in gleicher Weise wie für die früheren Jahre abgeleitet worden. Sie sind die Durchschnittsbeträge sämtlicher Tagesmittel, die ihrerseits aus den je 24 Werten zu den vollen Stunden nach mittlerer Ortszeit berechnet werden. Diese Einzelwerte sind den fortlaufenden photographischen Registrierungen entnommen, deren mit der Zeit veränderliche Basiswerte durch regelmäßig angestellte Beobachtungen der Deklination, der Inklination und der Horizontalintensität bestimmt werden. Da die endgültige, zusammenfassende Ausgleichung dieser absoluten Messungen und die daran anschließende Reduktion der täglichen Beobachtungen immer erst längere Zeit nach dem Ende des Jahres zum Abschluß gebracht werden können, so ist im Interesse einer schnelleren Veröffentlichung der Hauptergebnisse den hier mitgeteilten Zahlen teilweise eine vorläufige Berechnung der Beobachtungen zugrunde gelegt worden. Es ist dies um so mehr gerechtfertigt, als die bei der endgültigen Ausgleichung noch zu erwartenden Abänderungen fast nur formelle Bedeutung haben und höchstens wenige Zehntel der hier angegebenen letzten Stelle erreichen, so daß sie bei der gewählten Abrundung gar nicht in Betracht kommen.

Den Zahlen für 1904 sind zur bequemeren Vergleichung die bereits früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Werte für die zwei vorausgehenden Jahre hinzugefügt.

Element		1902	1903	1904
Deklination	<i>D</i>	− 9° 48,0′	− 9° 43,8′	− 9° 39,4′ (West)
Inklination	<i>I</i>	+ 66 20,8	+ 66 20,0	+ 66° 19,6′ (Nord)
Horizontalintensität	<i>H</i>	0,18873	0,18876	0,18880 <i>I'</i>
Nördliche Komponente	<i>X</i>	+ 0,18598	+ 0,18605	+ 0,18612 <i>I'</i> (Nord)
Östliche Komponente	<i>Y</i>	− 0,03212	− 0,03190	− 0,03167 <i>I'</i> (West)
Vertikalintensität	<i>Z</i>	+ 0,43090	+ 0,43068	+ 0,43065 <i>I'</i>
Totalintensität	<i>F</i>	0,47042	0,47022	0,47021 <i>I'</i>

Unter *I'* ist die jetzt wohl ziemlich allgemein als *Gauss* bezeichnete Einheit der magnetischen Feldstärke  $\text{cm}^{-1/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-1}$  im elektromagnetischen Maßsystem verstanden, für deren hunderttausendsten Teil weiterhin die Bezeichnung  $\gamma$  gebraucht wird.

Aus den Beobachtungen der 12 Jahre von 1890 bis 1901 hatte sich als Durchschnittsbetrag der Säkularvariation

bei *D*: +5,14', bei *I*: −1,47', bei *H*: +23,2  $\gamma$

ergeben, während die vorstehenden Werte auf +4,3', −0,6', +3,5  $\gamma$  führen. Es ist schon im vorigen Bericht darauf hingewiesen worden, daß die besonders bei *H* auffällige starke Verminderung seiner Änderung mit der größeren Häufigkeit und Stärke der erdmagnetischen Störungen zusammenhängt, die seit zwei Jahren wieder beobachtet wird. In bezug hierauf zeigt das Jahr 1904 gegenüber 1903 einen allerdings nur geringen Rückgang, wie sich aus den folgenden Angaben, denen zum Vergleich noch einmal diejenigen für das letzte noch ziemlich ruhige Jahr hinzugefügt sind, ergibt.

Von den 8760 (8784) Stundenwerten jedes Elementes waren bei der

	Deklination	Horizontalintensität	Vertikalintensität
im Jahre 1902	414	778	341
„ „ 1903	1208	1756	1113
„ „ 1904	1205	1530	998

als gestört zu bezeichnen.

Stärkere Störungen (vom Charakter 4 oder 5 nach der von Eschenhagen eingeführten Skala) fielen auf folgende Tage:

1904: Januar 16, 28; April 1; Mai 13; Juni 6, 15, 16; Juli 6, 7; August 3; September 25; Oktober 21; November 4.

Die Auswahl dieser Tage und der als gestört bezeichneten Stunden ist, wie in den früheren Jahren, von Hrn. Dr. Nippoldt getroffen worden. Da der Begriff der Störung und vor allem der der Intensität einer Störung noch nicht objektiv zu definieren ist, so ist dabei eine gewisse Willkür nicht vollständig zu vermeiden. Dadurch, daß die Auswahl längere Zeit hindurch von demselben Beurteiler vorgenommen wird, läßt sich der Einfluß der subjektiven Auffassung wenigstens bis zu einem gewissen Grade beseitigen, und die Vergleichbarkeit der ganzen mehrjährigen Reihe von Ergebnissen einigermaßen sichern.

(Eingegangen 17. Mai 1905.)



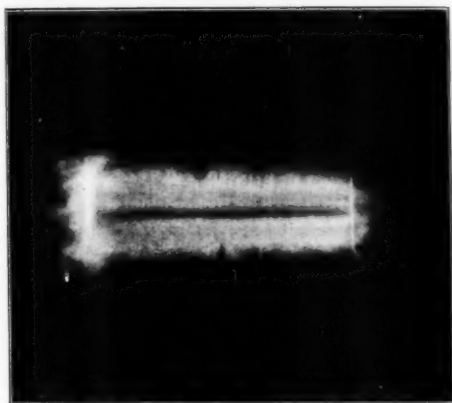


Fig. 1. Tantal; 0,05 mm; 20 Flaschen, 6 mm Schlagweite.

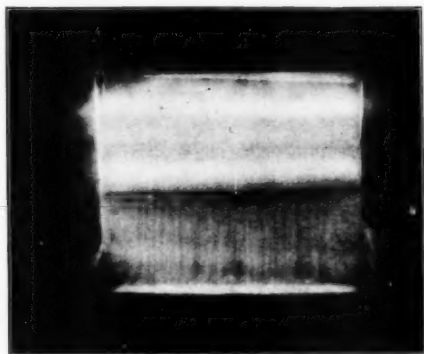


Fig. 2. Zink; 0,06 mm; 20 Flaschen, 8 mm Schlagweite.

F. Braun.



Fig. 1.

B. Walter.



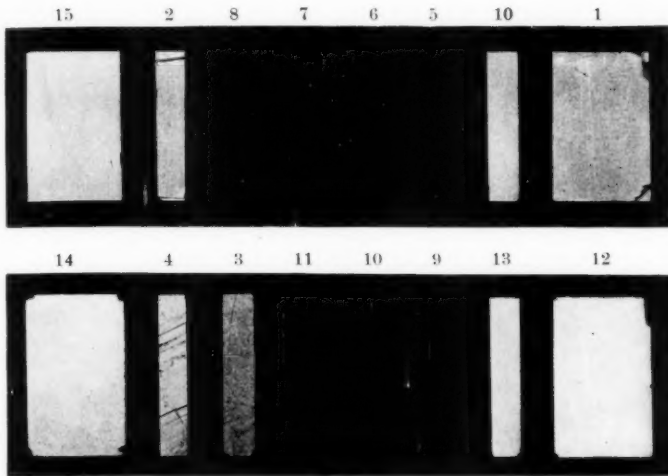


Fig. 1.

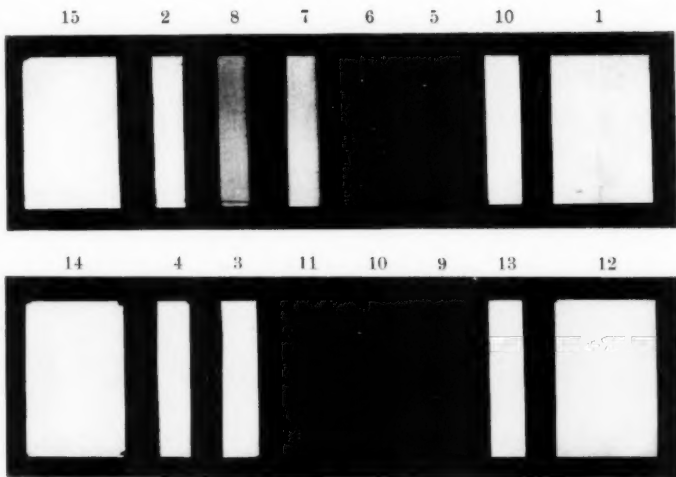


Fig. 2.

Rob. Pohl.



